



Phototransformation de polluants organiques à la surface de sol : études cinétique et analytique sur supports modèles et sur sol réel

Marie Siampiringue

► To cite this version:

Marie Siampiringue. Phototransformation de polluants organiques à la surface de sol : études cinétique et analytique sur supports modèles et sur sol réel. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22134 . tel-00860239

HAL Id: tel-00860239

<https://theses.hal.science/tel-00860239>

Submitted on 10 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U.2134

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°675

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie Physique

Par Marie SIAMPIRINGUE

**Diplômée du Master 2 Recherche : spécialité : Elaboration, caractérisation
et durabilité des matériaux**

**Phototransformation de polluants organiques à la
surface de sol : études cinétique et analytique sur
supports modèles et sur sol réel**

Soutenue publiquement le 21 juin 2011 devant la commission d'examen.

Rapporteurs :

Dr. Didier ROBERT (MC, Université Paul Verlaine, Metz)

Dr. Davide VIONE (PR, Université de Turin, Italie)

Examineurs :

Dr. Sylvie NELIEU (CR, INRA PESSAC, Versailles)

Dr. Matthieu MENAGER (Maître de conférences, Université d'Avignon)

Pr. Daniel ZAMBON (Professeur ; Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)

Dr. Pascal WONG WAH CHUNG (Maître de conférences, ENSCCF, Clermont Ferrand)

Pr. Mohamed SARAKHA (Professeur ; Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS 6505 de l'Université Blaise Pascal), placé sous la direction de Madame Claire Richard, Directrice de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour la confiance qu'elle m'a accordé en m'accueillant dans son laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Mohamed Sarakha, Professeur à l'Université Blaise Pascal et Monsieur Pascal Wong Wah Chung, Maître de Conférence à l'ENSCCF, pour l'encadrement scientifique de cette thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour la formation à la recherche qu'ils m'ont apportée, et de m'avoir accompagnée. Merci pour votre aide précieuse et chaleureuse tout au long de la thèse. Merci Pascal d'avoir bien voulu partager ton bureau avec moi pendant la rédaction de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Didier Robert, Maître de Conférence à l'Université Paul Verlaine à Metz et Monsieur Davide Vione, Professeur à l'Université de Turin (Italie), d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Sylvie Nélieu, Monsieur Daniel Zambon et Monsieur Matthieu Ménager, d'avoir bien voulu accepter d'être examinateur de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire en particulier Madame Bernadette Lavédrine et Monsieur Guillaume Voyard, pour leur aide et leur disponibilité.

Je remercie également Thierry Encinas, Technicien à l'ENSCCF, pour sa contribution aux analyses fluorescence X et Granulo-laser et Bertrand Légeret, Ingénieur d'Etude au CNRS, pour sa contribution aux analyses HPLC/MS.

Je tiens à témoigner de mon amitié à Danièle, Anne Marie et Nicole, pour les agréables moments passés pendant les séances de TP à partager un petit thé et des gâteaux. Vous m'avez connue étudiante, puis nous avons été collègues. Ce fut très agréable de travailler avec vous, pendant mes débuts en tant que monitrice. Et comment oublier les phrases de Danièle "On n'est pas là pour ...", merci Nicole pour la recette de la " tuerie ".

Je tiens à exprimer ma sympathie à Monsieur Gilles Mailhot et Monsieur Marcello Brigante, pour m'avoir soutenue par leur gentillesse et leur bonne humeur.

Je n'oublierai pas la chaleur et l'amitié de tous mes camarades qui m'ont accompagné et auxquels j'adresse ces petites dédicaces. Merci à Hana et Delphine, d'avoir

partagé le bureau durant le début de ma thèse et de m'avoir ensuite fait découvrir la Suisse Hana ; à Natacha, pour ta gentillesse et ces petits moments de thé ou café et même de sushi au cours desquels on s'évadait en discutant de cinéma (Miyazaki, Burton, Chaplin, Chabrol) de livres (Murakami, Zweig...), une petite pensée à Solyane ; à Anne (Master of the hologramme and how to forget : her famous cheesecake) et merci encore pour les gents de Totoro; à Šárka (aka Kitsune-san= nihongo no sensei and the holder of awful power : she is the pure evil) ; à Wendy , you're really a nice person; à Miss SunShine for her kindness (good memories about the trip to Ferrara and the sentence she always said to me "You're not shy Marie ") ; à Rungsima (thanks for our culinary exchange French –Thai), à Shirin pour son humour et sa gentillesse (all the mornings, she always asks " halet chetore ") ; à Stéphane, pour les promenades et les photos (Which one is the best : Canon or Nikon ?), à Marie Anne pour ces petits moments de thés forts agréables ; à Jeoffrey (Tjs aussi froid dans le Cantal !!!) ; à Tiffany ; à Aurélie ; à Christian ; à Romain (" tous les chemins mènent au cake ... ") ; à Sofia ; à Ezzohra et à tous ceux que j'ai oublié de cité, un grand merci.

Merci à mes parents pour leur soutien quotidien et votre présence à mes côtés. Merci Joss et Sabrina, de m'avoir fait sortir ma tête de mes fioles de temps en temps et me faire penser à autre chose dans les moments où j'avais besoin de laisser mes neurones en "stand by"

SOMMAIRE

| | |
|--|---------------|
| Introduction..... | 8 |
| Chapitre I : Etude Bibliographique..... | 12 |
| I. Introduction- Généralité..... | 12 |
| II. Les pesticides dans l'environnement..... | 16 |
| II.1 Généralité..... | 16 |
| II.2 Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement..... | 19 |
| II.3 Comportement des polluants dans le sol..... | 23 |
| II.3.1 <i>Généralité.....</i> | <i>23</i> |
| II.3.2 <i>Processus photochimiques à la surface des sols.....</i> | <i>25</i> |
| III. Les carbamates..... | 26 |
| III.1 <i>Généralités.....</i> | <i>26</i> |
| III.2 <i>Toxicité des carbamates.....</i> | <i>28</i> |
| III.3 <i>Photochimie des carbamates.....</i> | <i>29</i> |
| Références Bibliographiques..... | 32 |
| Chapitre II : Matériel et Méthodes..... | 44 |
| Réactifs et solvants..... | 44 |
| I. Préparation des échantillons liquides et solides..... | 46 |
| I.1 Préparation des solutions..... | 46 |
| I.2 Préparation des échantillons solides..... | 46 |
| I.2.1 <i>Le fractionnement du sol naturel.....</i> | <i>46</i> |
| I.2.2 <i>Traitements des fractions et du sol brut d'Orange.....</i> | <i>47</i> |
| II. Systèmes d'irradiation..... | 47 |
| II.1 Irradiation quasi monochromatique en enceinte à 365 nm..... | 47 |
| II.2 Irradiation en enceinte Suntest..... | 48 |
| II.3 Irradiation à 365 nm..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| III. Techniques analytiques..... | 50 |
| III.1 Méthodes spectrométriques..... | 50 |
| III.2 Méthodes chromatographiques..... | 52 |
| IV. Caractérisation des supports solides..... | 54 |
| V. Protocoles d'irradiation des composés organiques en phase solide..... | 56 |
| V.1 Protocole de préparation des échantillons en phase solide pour l'irradiation..... | 56 |
| V.1.1 <i>Protocole 1</i> | 56 |
| V.1.2 <i>Protocole 2</i> | 58 |
| V.2 Protocoles d'irradiation et d'extraction des composés organiques en phase solide..... | 58 |
| V.2.1 <i>Système 1 : films phénylbenzoquinone/ kaolinite- conditions aéré, sous vide et oxygéné</i> | 58 |
| V.2.2 <i>Système 2</i> | 59 |
| VI. Méthodes et dosage..... | 60 |
| VI.1 Détermination du coefficient d'adsorption molaire de composé organique à la surface des argiles..... | 60 |
| VI.2 Dosage des radicaux hydroxyle par la coumarine..... | 63 |
| VI.3 Dosage de l'oxygène singulet par l'alcool furfurylique..... | 64 |
| VI.4 Dosage de l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase sur le carbaryl..... | 64 |
| Références Bibliographiques..... | 68 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre III : Phototransformation de la phénylbenzoquinone (PhQ) à la surface des argiles..... | 71 |
| I. Rappels des principaux résultats obtenus en solution..... | 71 |
| II. Propriétés spectroscopiques de la phénylbenzoquinone à la surface des argiles..... | 73 |
| III. Phototransformation de la phénylbenzoquinone à la surface de la kaolinite poudre..... | 77 |
| IV. Comportement photochimique de la PhQ déposée dans les films de kaolinite..... | 80 |
| IV.1 Cinétique de disparition : effet de l'épaisseur du film..... | 80 |

| | |
|---|-----------|
| IV.2 Cinétique de formation du photoproduit : 2-hydroxybenzofuranne..... | 84 |
| IV.3 Effet de la concentration de la phénylbenzoquinone..... | 86 |
| IV.4 Effet de la concentration de l'oxygène..... | 87 |
| IV.5 Etude par spectrométrie résolue en temps (photolyse laser)..... | 89 |
| IV.6 Effet de l'humidité du milieu..... | 90 |
| IV.7 Irradiation dans un mélange d'argiles..... | 91 |
| V. Mécanisme de photocyclisation de la phénylbenzoquinone déposée sur argiles..... | 92 |
| VI. Conclusion..... | 94 |
| Références Bibliographiques..... | 96 |

Chapitre IV : Phototransformation de pesticide à la surface de la kaolinite.....99

| | |
|---|------------|
| I. Rappels des principaux résultats sur la photodégradation du carbaryl en solution aqueuse..... | 99 |
| II. Propriétés spectroscopiques du carbaryl à la surface des argiles..... | 101 |
| III. Irradiation du carbaryl dans les films de kaolinite..... | 104 |
| III.1 Influence de l'épaisseur du film de kaolinite sur la dégradation du carbaryl..... | 105 |
| III.2 Influence de la concentration en carbaryl..... | 108 |
| III.3 Effet de la concentration en substances humiques..... | 109 |
| IV. Etudes comparatives :photodégradation de pesticides à la surface de la kaolinite..... | 112 |
| V Photodégradation du carbaryl à la surface des supports modèles sous forme de poudre..... | 115 |
| V.1 Caractérisation des supports modèles utilisés..... | 115 |
| V.1.1 <i>Surface spécifique et taille des pores</i> | 115 |
| V.1.2 <i>Taille des particules</i> | 118 |
| V.2 Composition chimique des supports modèles..... | 119 |
| V.3 Photodegradation du carbaryl dans les différents supports modèles..... | 120 |
| V.4 Propriétés photoinductrices des supports solides..... | 121 |

| | |
|--|-----|
| V.5 Photoproduits du carbaryl issus des trois supports..... | 123 |
| V.5.1 <i>Etude analytique par HPLC</i> | 124 |
| V.5.2 <i>Etude analytique par HPLC –MS</i> | 126 |
| V.6 Evolution de l'inhibition de l'Acétylcholinestérase..... | 131 |
| V.7 Discussion et mécanisme..... | 132 |
| Référence Bibliographique..... | 138 |

Chapitre V : Etude de la phototransformation du carbaryl sur sol réel...144

I. Préparation et fractionnement du sol.....144

II. Caractérisation des fractions et du sol.....146

II.1 Surface spécifique et taille des pores.....146

II.2 Taille des particules.....148

II.3 Composition du sol et des fractions.....149

II.3.1 *Teneur en matière organique*.....149

II.3.2 *Composition chimique*.....149

III. Photodégradation du carbaryl dans les différentes fractions et dans le sol.....151

III.1 Etude de l'effet du fractionnement en présence et en absence de matière organique.....151

III.1.1 *En absence de la matière organique*.....151

III.1.2 *En présence de matière organique*.....152

III.2 Etude de l'effet inducteur de la matière organique.....154

III.2.1 *Formation du radical hydroxyle*.....154

III.2.2 *Formation de l'oxygène singulet*.....156

IV. Discussion.....157

V. Conclusion.....161

Références Bibliographiques.....163

Conclusion générale et perspectives.....165

INTRODUCTION

Avec l'évolution et l'augmentation exponentielle de l'activité agricole, le risque d'assister à une importante pollution des eaux et des sols est accru. Le marché mondial des produits phytosanitaires a considérablement évolué car depuis la synthèse du premier pesticide en 1932, de nombreux pesticides ont été élaborés. On dénombre actuellement plus de 20 familles, classées suivant leur structure chimique et 8000 compositions commerciales. Aujourd'hui, plus de 2,5 millions tonnes de pesticides sont appliquées chaque année dans le monde. Leur application sur les sols agricoles est une pratique bien établie et répandue. Les pesticides ont ainsi été dispersés dans la nature sans se soucier de leur devenir et des conséquences que leur emploi pouvait avoir sur la santé humaine et l'environnement. Il est bien connu que lors de l'épandage et l'utilisation des pesticides, moins de 10% du produit atteignent les organismes cibles. La grande majorité du composé utilisé sera soit volatilisée dans l'atmosphère, soit adsorbée sur le sol ou sur les végétaux soit lessivée et entraînée vers les différents réservoirs d'eaux continentales.

Sous la forte pression d'une opinion de la société hautement sensibilisée aux problèmes de la pollution, la réglementation et la législation sont devenues rigoureuses. Celles-ci imposent dorénavant de prévoir le devenir dans l'environnement des produits phytosanitaires employés. Dans le compartiment aquatique ou à la surface du sol, il existe une multitude de voies de transformation : transformations chimiques comme l'hydrolyse, réactions photochimiques et biodégradation. Dans certains cas, et surtout pour les produits peu biodégradables, la phototransformation photochimique peut représenter une des principales voies d'élimination. Un des thèmes de recherches du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire est l'évaluation de la phototransformation de ce type de composés et ceci dans différents compartiments environnementaux : eaux de surface, surface du végétal, surface de sol et dans la phase aqueuse des nuages. Les études sont entreprises avec deux objectifs : évaluation de la photodégradabilité des composés dans les conditions naturelles et des études à caractère fondamental permettant de proposer des mécanismes de

transformations photochimiques. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au comportement photochimique de pesticides à la surface de sols. Certains de ces composés chimiques sont peu hydrosolubles. Dispersés dans nature, ils se retrouvent déposés ou adsorbés sur de tels surfaces solides. Notre objectif a été de rationaliser, dans la mesure du possible, l'effet de cette matrice solide. Notre souhait était de recueillir des enseignements généraux afin de mieux comprendre la pénétration et l'absorption de la lumière par les composés cibles et dans certains cas de prévoir leur comportement photochimique à la surface du sol.

Ce travail de thèse se compose principalement de trois parties :

- Dans une première partie, nous avons étudié le comportement photochimique d'une molécule modèle à la surface d'un support modèle. La molécule modèle étudiée est la phénylbenzoquinone dont le comportement photochimique est bien connue et dont le processus photochimique de transformation est efficace. Comme support modèle, nous avons utilisé un support inorganique, la kaolinite, en quantité variable dans la plupart des sols. Au sein de cette partie, nous nous sommes intéressés aux modifications des propriétés spectroscopiques qui sont essentiels pour la compréhension des phénomènes d'absorption. L'effet de la pénétration de la lumière au sein du support a également été étudié en suivant la vitesse de dégradation de la phénylbenzoquinone pour différentes épaisseurs d'argile. Ce travail nous a permis d'atteindre la valeur de la constante de vitesse à la surface de l'argile, une valeur fort intéressante, pour des études comparatives.
- Dans une seconde partie, nous avons adopté la même démarche que précédemment mais avec un pesticide, le carbaryl. Le rendement quantique de disparition a pu être évalué à la surface du support solide et des comparaisons ont été faites en étudiant plusieurs pesticides de familles chimiques différentes. L'effet de la matière organique a aussi été mesuré en introduisant progressivement des acides humiques commerciaux. Ces résultats d'ordre cinétique ont été complétés ici par une étude analytique poussée par LC/MS. Cette dernière a permis de montrer l'influence du support argileux sur l'orientation de la réaction amorcée photochimiquement. Lors de cette études, d'autres supports modèles : silice et Sable ont été également utilisés.

- Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés au comportement photochimique à la surface d'un sol réel. Dans le plan de ce travail, nous avons utilisé le sol réel et différentes fractions de ce même sol. Ces dernières se différencient notamment par la taille des particules. Afin d'étudier l'effet de la matière organique, nous avons également travaillé avec des supports ayant subi des traitements pour diminuer la quantité de cette matière. Des études de caractérisation physico- chimiques des différentes fractions et du sol réel ont été nécessaires pour débiter ce travail et mieux comprendre l'influence des supports solides sur la photodégradation du carbaryl.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

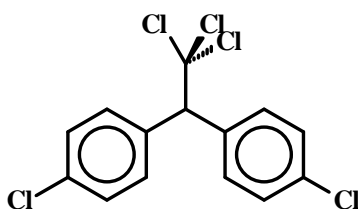
“ Research is what I’m doing when I don’t know what I’m doing ” W.Von Braun

I) Etude Bibliographique

I. Introduction-Généralité

Les pesticides (tueurs de fléaux) sont des produits dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des végétaux. Le terme pesticide est devenu au XX^{ème} siècle le terme générique utilisé pour désigner toutes les substances naturelles ou de synthèse capables de contrôler, d'attirer, de repousser, de détruire ou de s'opposer au développement d'organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux). Ces derniers sont considérés comme indésirables pour l'agriculture, l'hygiène publique (par exemple les cafards dans les habitations), la santé publique (les insectes parasites par exemple poux et puces ou vecteurs de maladies telles que le paludisme et les bactéries pathogènes de l'eau détruites par la chloration), la santé vétérinaire ou les surfaces non-agricoles (routes, aéroports, voies ferrées, réseaux électriques...). Le terme pesticide couvre ainsi un champ plus vaste et plus général que les expressions “produits phytosanitaires” ou “produits phytopharmaceutiques”. Il englobe tous les produits destinés à lutter contre tous les dits nuisibles ou indésirables (ex: les champignons qui pourraient attaquer une charpente) et les médicaments vétérinaires destinés à protéger les animaux domestiques (par exemple, le collier anti-puces pour chien), ou les gibiers.

Les débuts de l'ère des pesticides sont liés aux années 1930, avec le développement de la chimie organique de synthèse. En 1874, Zeidler synthétise le Dichloro-Diphénylique-Trichloroéthane “DDT”. En 1939, Muller (prix Nobel en Médecine pour sa découverte de la grande efficacité du DDT en tant que poison contre divers arthropodes) établit ses propriétés insecticides. Le DDT est ainsi commercialisé pour ses propriétés dès 1943 et ouvre la voie à la grande famille des organochlorés.



Dichloro-Diphénylique-Trichloroéthane “DDT”

Après 20 ans d'utilisation, il a été découvert que le DDT empêche la reproduction chez les oiseaux et par conséquent présente une énorme menace pour la biodiversité. Il présente également des problèmes de bioaccumulation. Il est maintenant interdit, mais il est encore

employé dans quelques pays en voie de développement pour empêcher la malaria et d'autres maladies tropicales en tuant des moustiques et d'autres insectes.

La Seconde Guerre mondiale a généré, par la mise au point de gaz de combat, la famille des organophosphorés qui, depuis 1945, a connu un développement considérable. Cette famille est encore de mise aujourd'hui pour certains de ces produits, tel le malathion. En 1950–1955, se développent aux États-Unis les herbicides de la famille des urées substituées (linuron, diuron), suivis peu après par les herbicides du groupe ammonium quaternaire et triazines. Les fongicides du type benzimidazole et pyrimides datent de 1966, suivis par les fongicides imidazoliques et triazoliques dit fongicide IBS (inhibiteur de la synthèse des stérols) qui représentent actuellement le plus gros marché des fongicides. Dans les années 1970–80 apparaît une nouvelle classe d'insecticides, les pyréthrénoïdes qui dominent pour leur part le marché des insecticides.

Bien que les pesticides posent d'énormes risques potentiels, ils peuvent présenter plusieurs avantages :

- ils sont largement disponibles et faciles à employer
- les traitements peuvent être rapidement mis en application
- ils peuvent être utilisés au-dessus de grands secteurs pour lutter contre de grandes populations de parasites
- les traitements sont souvent rentables, particulièrement si les solutions de rechange exigent de grandes augmentations de travail humain
- en absence de solutions de rechange de non-produit chimique contre beaucoup de parasites, les pesticides chimiques s'avèrent être le dernier recours.

Les pesticides sont classés selon leur utilisation générale : herbicides, insecticides, acaricides, fongicides, ou plus spécifique: molluscicides (contre les limaces et les escargots), aphicides (contre les pucerons), nématicides (contre les nématodes) ou rodenticides (contre les rats, souris et petits rongeurs). Pour chaque utilisation, il y a encore des divisions par type chimique. On parlera d'insecticides organophosphorés ou organochlorés, de carbamates, chacun caractérisé par un mode d'action propre à sa famille chimique. Les organophosphorés, par exemple, agissent sur le système nerveux des ravageurs, par contact et/ou par ingestion. Les herbicides ont différents modes d'action.

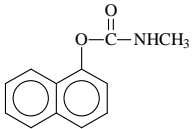
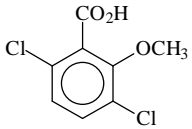
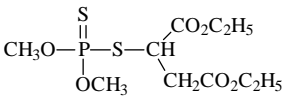
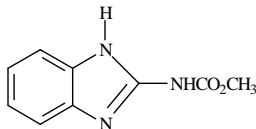
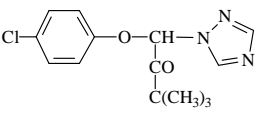
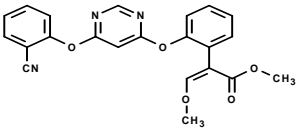
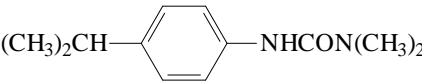
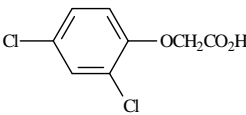
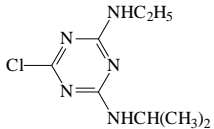
| <i>Pesticide</i> | <i>Structure chimique</i> | <i>Famille</i> | <i>Exemple d'action</i> |
|--------------------------------------|---|------------------|-------------------------|
| Carbaryl |  | carbamates | insecticide |
| Dicamba |  | acide benzoïque | insecticide |
| Malathion |  | organophosphorés | insecticide |
| Carbendazime |  | carbamates | fongicide |
| Triadimefon |  | triazoles | fongicide |
| Azoxystrobine |  | strobilurines | fongicide |
| Isoproturon |  | urées | herbicide |
| Acide 2,4 Dichlorophénoxyacétique |  | aryloxyacides | herbicide |
| Atrazine |  | triazines | herbicide |

Tableau I.1 : Quelques exemples de pesticides

Les herbicides agissent sur la perméabilisation des membranes cellulaires (cas du dinoterbe); par contact ils bloquent la photosynthèse (bromoxynil). Chaque famille agit sur les insectes,

les plantes, de manière différente et plus ou moins sélective. L'agent de diffusion, hydrosoluble ou liposoluble – selon qu'il est soluble dans l'eau ou les graisses – est particulièrement important. Les pesticides solubles dans les graisses traversent la carapace de l'insecte (poison par contact), sinon l'absorption se fait lors de la digestion (poison par ingestion) ou lors de la respiration (poison par inhalation). Le tableau I.1 présente quelques exemples de pesticides et leur famille.

Les pesticides en France : la France est le 4^{ème} consommateur mondial de pesticides (derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon) et le 1^{er} utilisateur en Europe, avec une masse totale d'environ 80 000 tonnes de substances actives vendues en 2004 [1]. Ce sont environ 3 kilos de produits "toxiques" par hectare qui sont pulvérisés chaque année sur les cultures françaises [2]. Après une augmentation lente et régulière jusqu'en 1999 (figure I.1), les quantités totales de substances actives vendues en France amorcent une diminution à partir de 2000 (de 120 500 tonnes à 76 100 tonnes). Cette baisse d'environ 36% est due à l'application à partir du 1^{er} janvier 2000 de la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP).

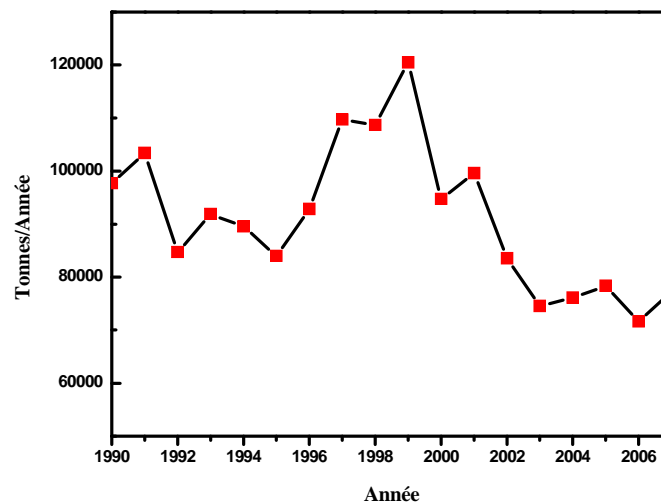


Figure I.1 : Evolution de tonnages de substances actives vendues en France entre 1990 et 2007

Toxicité des pesticides : le degré de toxicité des pesticides est étudié sur des rats et animaux de laboratoire au moyen de la DL 50 (dose létale 50). La DL 50 est une caractéristique de la toxicité aiguë ; c'est la quantité de pesticide ingérée nécessaire pour provoquer la mort de 50% des rats participant à une expérience en laboratoire. Cette dose létale 50 est exprimée en ppm (partie par million, mg par kg).

On distingue différents degrés de toxicité :

- toxicité aiguë : mort de l'animal,
- toxicité subaiguë : trouble du métabolisme, du comportement, de la fécondité,
- toxicité chronique (ou indirecte) : résulte de l'absorption répétée de petites doses de produits.

La dose létale 50 ne permet pas de mesurer le danger réel que représentent les pesticides car :

- les expériences sont faites sur des animaux de laboratoire, loin des conditions réelles auxquelles l'homme peut être soumis,
- la toxicité peut se manifester à long terme,
- il faut distinguer la toxicité des pesticides pour une dose absorbée en une fois et celle qui résulte d'absorptions répétées.

Suite aux nombreuses constatations faites sur le terrain après les épandages "insouciants" de pesticides toxiques effectués ces 20 dernières années, les scientifiques ont mis en évidence trois types d'effets de ces produits sur la faune et l'homme, à savoir :

- des effets cancérogènes : provoquant des tumeurs,
- des effets mutagènes : entraînant des modifications du matériel génétique de la cellule,
- des effets tératogènes : entraînant des malformations de l'embryon,

II. Les pesticides dans l'environnement

II.1 Généralités

Les pesticides dans l'environnement : l'agriculture intensive a conduit à l'utilisation d'une large palette de pesticides. De nombreuses études font état de la présence de pesticides dans notre environnement. Une fois appliqués, 85 à 90% de la quantité de pesticide n'affectera pas les organismes ciblés [3]. On conçoit facilement que cette quantité de pesticide va se répartir dans l'environnement et polluer les différents compartiments de la biosphère : l'air, l'eau et les sols. On en retrouve par exemple très fréquemment en phase aqueuse : dans les eaux des rivières [4,5], dans les eaux usées [6], dans les eaux souterraines [7] et dans les eaux de pluie [8]. Mais ils sont aussi présents dans l'air [9], sur les particules de l'atmosphère [10] et dans les aliments [11,12].

La dispersion des pesticides dans les différents compartiments de l'écosystème (eau -

sol - air) est très rapide. Dans ces milieux, plusieurs processus biogéochimiques sont mis en jeu et déterminent leur devenir dans l'environnement (figure I.2). Ces mécanismes peuvent être d'une part abiotique, de nature physique (volatilisation, adsorption par le sol, lessivage ...) ou de nature chimique (hydrolyse, photodégradation...), et d'autre part biotiques lorsqu'il s'agit de l'absorption et de la métabolisation par les différents microorganismes vivants dans le milieu.

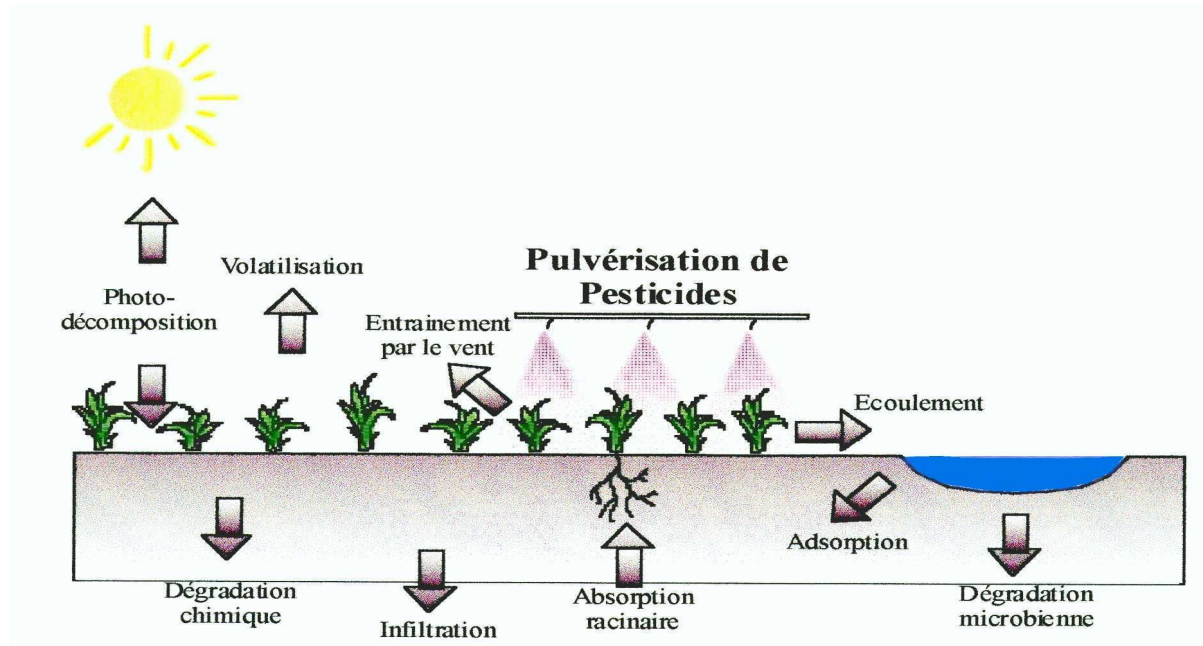


Figure I.2 : Les pesticides dans l'environnement

Dans toutes les phases de l'atmosphère par exemple, les pesticides sont présents en concentrations variables dans le temps et dans l'espace, engendrant leur transport [3,13] et la contamination, après précipitation ou dépôt sec, de zones éloignées du point d'application. En dehors des périodes d'épandage, on trouve des pesticides dans l'air par relargage à partir du sol ou par volatilisation à partir des végétaux traités. Spatialement, on en retrouve dans les villes comme dans les campagnes [10,14]. Lorsque le polluant est déposé sur le sol, il pourra donner lieu à des processus d'adsorption ou d'infiltration. L'adsorption sur le sol est le mécanisme de rétention le plus important. Il dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, texture, nature des constituants du sol ...) et des propriétés de la substance active, notamment de sa solubilité et de son coefficient de partition eau-octanol (K_{ow}). Ce dernier est défini comme le rapport des concentrations d'un composé entre les deux phases eau et n-octanol. La persistance dans les sols est exprimée en termes de temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Les pesticides qui présentent une faible mobilité possèdent un K_{ow} fort ($K_{ow} > 1000$) et une forte adsorption. Par contre une faible valeur du coefficient K_{ow} ($K_{ow} < 100$), se

traduit par une forte mobilité et une faible adsorption ou une grande capacité à subir une désorption [15].

L'infiltration ou le lessivage d'un polluant déposé sur le sol vers les profondeurs peut contribuer aux problèmes de contamination des eaux souterraines, des ressources en eau potable et des sols. Cette mobilité dans le sol est caractérisée par une grandeur appelée constante de distribution, K_d . Celle-ci définit l'affinité d'un composé pour l'eau par rapport aux solides. Un coefficient K_d faible traduit une faible affinité entre le sol et le polluant.

Bien souvent, les études sur les pesticides se focalisent sur les substances actives utilisées dans les produits commerciaux. Néanmoins, la majeure partie du produit se compose d'adjuvants, qui permettent de répandre la substance active sur les surfaces ciblées. L'utilisation d'adjuvants, souvent des composés phénoliques (interdits depuis 2005) et remplacés par exemple par les polyoxydes d'éthylènes, est également préoccupante [16,17] et mérite d'être contrôlée.



Exemple de polyoxyde d'éthylène (Polyéthylène glycol isodécane)

Concernant les risques liés aux pesticides, il est bien évident que les populations d'agriculteurs sont les plus exposées. Des études statistiques démontrent qu'ils ont une probabilité plus grande de développer un cancer [18] ou d'avoir des problèmes de stérilité [19]. Il est important, aux vues de ces risques, d'établir et de mieux comprendre le devenir d'un pesticide lorsqu'il entre dans un compartiment donné de l'environnement. Dans l'atmosphère par exemple, les pesticides entrent par deux mécanismes principaux qui sont la dérive au moment des applications, sous l'effet du vent, de la chaleur, de la volatilisation à partir des sols traités [14]. La volatilisation peut survenir à la surface des plantes et/ou par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités. Selon les propriétés de la molécule, l'état du sol et les conditions climatiques, la volatilisation peut se poursuivre pendant plusieurs jours, semaines ou mois [10]. Les pesticides peuvent aussi être entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie dans les eaux et rivières [4], et ensuite se volatiliser dans l'atmosphère.

Auparavant, la recherche de matières actives se faisait au hasard en soumettant de nombreux produits à des tests biologiques. Lorsqu'un produit était retenu pour ces qualités biocides, on cherchait à en améliorer l'efficacité à travers la synthèse d'analogues. Cette procédure a permis de développer les techniques de synthèses qui sont de mise aujourd'hui. Désormais, l'accent est mis sur la compréhension des modes d'action et la recherche de cibles nouvelles. Connaissant les cibles, on peut alors établir des relations structure-activité pour aboutir à l'obtention de matières actives. Ceci est possible grâce au développement de la recherche fondamentale dans les domaines de la biologie et de la chimie et aux nouveaux outils fournis par la chimie quantique, les mathématiques et l'informatique qui permettent la modélisation de ces futures molécules.

Il est important de noter que dans chaque compartiment de la biosphère, le produit phytosanitaire peut subir un processus de dégradation qui peut être d'ordre biotique ou abiotique. La voie de dégradation est nécessairement différente d'un compartiment à un autre. Dans le cas de processus abiotiques : oxydation, réduction, hydrolyse et photolyse, la dégradation peut mener à des molécules plus petites ou à des modifications de structure. Pour les processus biotiques, les mêmes types de réactions interviennent, en dehors de la photolyse qui est un processus physique.

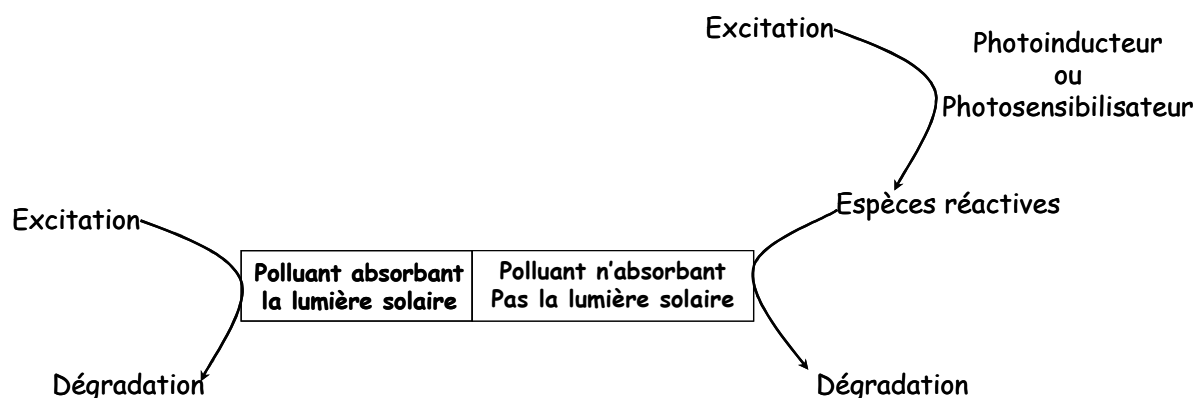
Quel que soit le mode de dégradation des pesticides, le processus s'accompagne toujours de l'apparition de métabolites, avec changement de la structure chimique, ce qui provoque des modifications de leur toxicité et de leur comportement dans le milieu par rapport à celui de la molécule mère. Les réactions de dégradation sont sensibles à différents paramètres environnementaux et dépendent de la structure chimique des pesticides.

II.2 Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement

Dégradation des pesticides : En l'absence d'activité biologique, le pesticide peut se transformer soit par hydrolyse soit par photolyse.

L'hydrolyse est par définition une réaction des molécules avec l'eau. C'est une réaction importante dans les eaux usées, à l'interface sédiments/eau des lacs et des rivières et dans l'eau souterraine [20,21]. Dans les eaux de surface, elle apparaît souvent comme étant très lente, mais elle peut être influencée par la température et le pH, par la salinité ou par la teneur en matière organique de l'eau qui augmente la solubilité des pesticides notamment par complexation avec les substances humiques.

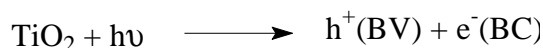
La photolyse nécessite l'absorption de photons issus de la lumière solaire. Cette dégradation photochimique de pesticides peut se produire dans l'atmosphère, dans les eaux superficielles et à la surface des plantes et des sols. Elle semble être une alternative intéressante et innovante surtout dans la transformation ou l'élimination de composés peu ou pas biodégradables. Elle a montré une efficacité indiscutable dans le cas de plusieurs systèmes. Cette dégradation photochimique peut être directe si le polluant absorbe lui même une partie de la lumière solaire (photodégradation directe) ou bien induite si ce sont d'autres composés (photoinducteurs ou photosensibilisateurs) présents dans le milieu qui vont amorcer la dégradation du polluant (photodégradation induite ou sensibilisée) [22,23], comme présentée ci-dessous. Cette dernière peut intervenir via la production d'espèces réactives ou par des processus de transfert d'énergie et ou transfert d'électron.



La transformation photoinduite fait souvent intervenir des espèces oxydantes et/ou réductrices qui sont capables d'oxyder ou réduire de nombreux composés organiques avec des constantes de vitesse élevées. Parmi ces espèces réactives, nous pouvons citer les radicaux hydroxyle, les électrons solvatés, l'oxygène singulet, les radicaux carbonate, les radicaux nitrate... Sur cette base, plusieurs actions de recherches sont entreprises pour permettre une élimination efficace des pesticides (et en général les polluants organiques) du milieu aqueux, à la surface du sol et dans l'air. Les procédés d'élimination, nécessitant une excitation lumineuse, sont bien sûr des techniques de choix. Dans ce sens, certains de ces procédés permettent la production d'espèces réactives (principalement le radical hydroxyle) et elles sont regroupées sous l'appellation : *Procédés d'Oxydation Avancés* (AOP's) [24]. Ces procédés ont été développés dans les années 80 afin de dépolluer des effluents dans lesquels résident des produits réfractaires aux traitements classiques tels que des procédés physico-chimiques (membranes, adsorption, échanges d'ions, précipitation, coagulation, floculation et décantation) et aux

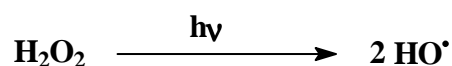
procédés biologiques qui en présence de fortes concentrations en polluants ne sont pas adaptés en raison de la toxicité et de la faible biodégradation des effluents. Parmi celles-ci et à titre d'exemples, nous pouvons citer :

♦ Processus photocatalytique reposant sur l'excitation du dioxyde de titane (TiO_2) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 390 nm. Lors de l'irradiation de ce semi-conducteur, un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation h^+ et un site de réduction e^- [25,26].

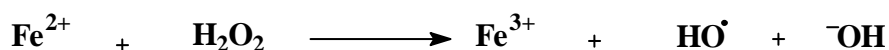


Le trou h^+ formé peut oxyder l'eau et conduire à la formation de radicaux hydroxyle HO^\bullet , espèces très oxydantes dont le potentiel d'oxydation est $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,87 \text{ V/ENH}$ [27].

♦ Irradiation UV de H_2O_2 : le peroxyde d'hydrogène qui a un potentiel d'oxydo-réduction de 1,78 Volts [27-29], absorbe dans l'ultraviolet à 260 nm avec un coefficient d'absorption molaire très faible ($\epsilon_{254} = 19,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cependant, l'excitation dans ce domaine produit une coupure homolytique de la liaison O-O, conduisant à la formation des radicaux hydroxyle avec un rendement quantique important :



♦ Réaction de photoFenton : Au cours de ce processus la production des radicaux hydroxyles est assurée par la réaction de Fenton [30,31] qui fait intervenir les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :



La régénération de l'espèce Fe^{2+} peut être obtenue grâce au processus photochimique suivant :



Au cours de ces dernières décennies, de nouvelles méthodes de dégradation photocatalytique de différents composés organiques toxiques ont été proposées comme des procédés viables pour la décontamination de l'eau, il s'agit de la production de plusieurs espèces réactives, à partir de substances dissoutes dans le milieu. Parmi ces processus nous pouvons citer l'irradiation par les rayonnements UV, de milieux aqueux contenant des polluants organiques, des ions ou des complexes ferriques [32-39] des acides humiques [40], ainsi que des semi-conducteurs finement divisés, comme le TiO_2 [41]. Ces derniers, sous irradiation, génèrent un environnement oxydoréducteur capable de détruire des polluants. De nombreuses recherches dans ce domaine ont démontré que la plupart des pesticides, surfactants et colorants, sont complètement minéralisés en produits non toxiques comme le CO_2 , les ions ammonium et sulfate, etc...

La transformation des pesticides peut également se produire par voie biochimique. Ce processus est particulièrement important par le fait que les micro-organismes vivants disposent d'une multitude d'enzymes qui agissent comme catalyseurs des réactions de catabolisme de nombreuses matières actives. La voie de dégradation la plus directe (voie métabolique) peut amener le micro-organisme à utiliser la matière active comme source d'énergie et de carbone, mais ce phénomène est limité dans le cas des pesticides.

Cette dégradation est liée à quatre processus biologiques induisant des modifications de la matière organique [42,43] :

- ◆ minéralisation implique une croissance de la biomasse résultant de l'utilisation du composé organique comme première source de carbone et d'énergie; on parle aussi de métabolisme,
- ◆ co-métabolisme ou co-oxydation qui est une transformation lente du composé sans contribution de celui-ci à la croissance de la population microbienne,
- ◆ la conjugaison et la polymérisation avec les macromolécules naturelles et plus particulièrement les substances humiques par liaisons ioniques ou covalentes ou par adsorption par attraction de Van Der Waals,
- ◆ la bioaccumulation qui est l'accumulation des métabolites dans les lipides des tissus des cellules des bactéries et des planctons. Cette bioaccumulation peut entraîner une bioconcentration.

Ces différents processus n'aboutissent pas nécessairement à une simplification de la structure des molécules. Scheuert a donné un classement en deux catégories [44] :

- les réactions primaires qui correspondent à la métabolisation et au co-métabolisme. Celles-ci peuvent se faire par substitution ou réarrangement de la structure du composé, par oxydoréduction ou isomérisation, ou par addition et perte de substituant.
- les réactions secondaires qui correspondent à la conjugaison, la polymérisation et la bio-accumulation. Elles se font par réaction entre le composé et les macromolécules de l'environnement qui conduisent à des molécules plus grosses. Ces réactions ont une influence sur la mobilité des pesticides, sur sa volatilisation ou sur son adsorption par les plantes.

II.3 Comportement des polluants dans le sol

II.3.1 Généralités

La lithosphère est la couche supérieure de la Terre, d'une épaisseur de 100 km. Elle contient la croûte terrestre et la partie supérieure du manteau terrestre (figure I.3). La partie supérieure de cette lithosphère correspond au sol, la pédosphère (du grec *pedon* sol). Elle est constituée d'une couche extérieure, souvent meuble, de la structure de la terre, qui inclut les matières premières et la nappe phréatique : son épaisseur est de quelques décimètres.

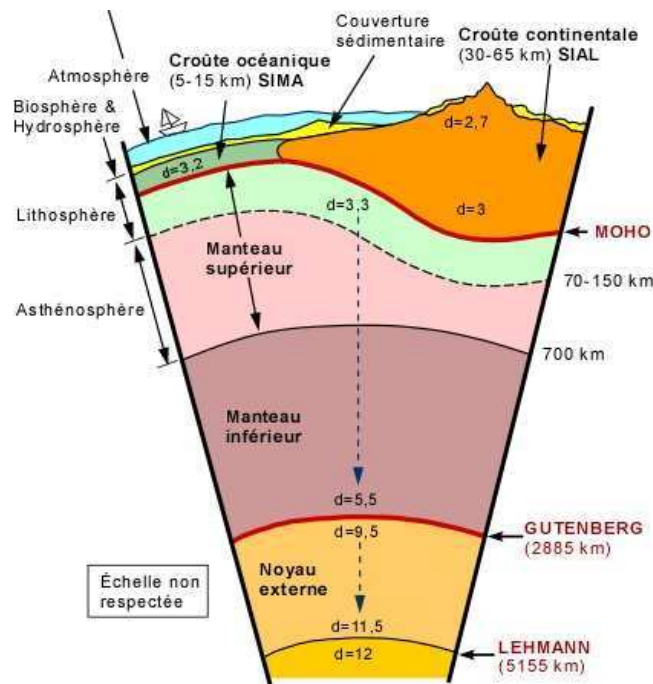


Figure I.3 : Profil structure du globe [45]

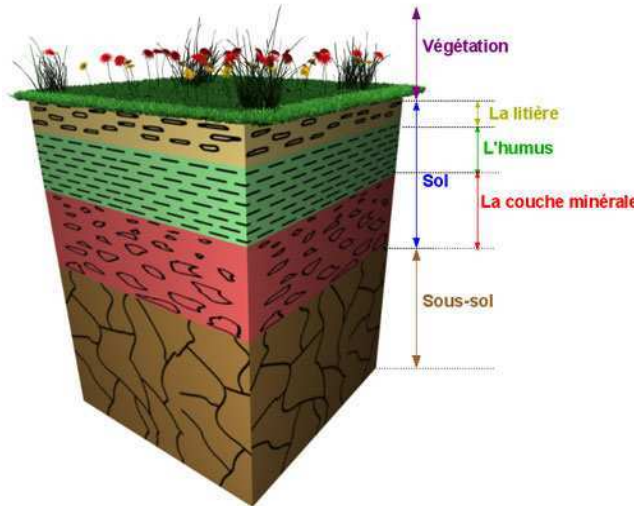


Figure I.4 : schéma coupe d'un sol [46]

Le sol est un matériau de surface situé entre l'air d'un côté et le sous sol de l'autre (figure I.4). Contrairement à l'air et l'eau, qui sont des milieux relativement homogènes et ayant une composition assez bien définie, le sol n'est pas un système simple. Sa composition est très complexe puisqu'il correspond à un mélange de minéraux de matière organique et d'eau. C'est un milieu support pour la vie des végétaux [47]. La partie solide d'un sol typique contient environ 5% de matière organique (principalement issue de végétaux à différents stades de décomposition) et 95% de matière minérale.

La partie minérale, qui représente la plus importante fraction d'un sol, est caractérisée par différents éléments de tailles diverses, qui proviennent de la fragmentation plus ou moins avancée de la roche mère. On les classe suivant leur taille en cailloux, graviers, sable grossier, sable fin et limons, en fonction de leur diamètre :

- cailloux/graviers ($d > 2 \text{ mm}$) : ils sont souvent issus de débris de la roche mère,
- sables ($50 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$) sables grossiers : 2 mm à $0,2 \text{ mm}$; sables fin : $0,2 \text{ mm}$ à $50 \mu\text{m}$,
- limons : de $50 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ (limons grossiers : $50 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$; limons fins : $20 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$),
- fraction fine : $d < 2 \mu\text{m}$ comprend non seulement des argiles minéralogiques mais aussi d'autres minéraux

La substance humique représente 60 à 70 % de la matière organique contenue dans le sol. Sa composition est très complexe. Elle consiste en une série de macromolécules possédant diverses fonctions chimiques telles que les fonctions carboxyle, phénole, cétone, énole,

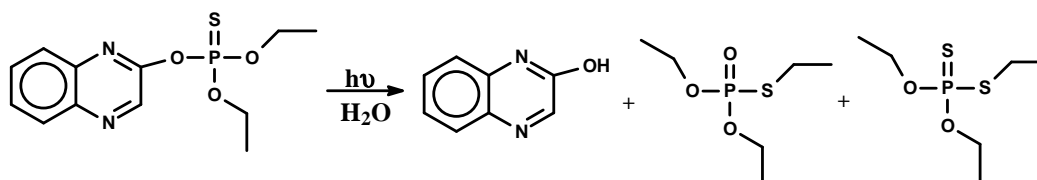
amine, imine..... [48,49]. Une autre caractéristique des substances humiques est la présence de radicaux libres, détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE) [50]. Des structures types semi-quinones ont été proposées pour expliquer la présence de tels radicaux.

II.3.2 Processus photochimique à la surface des sols

Très peu d'études concernent la photochimie de pesticides à la surface de sols [51]. Cela est assez surprenant car la surface d'un sol ou d'une plante reçoit une fraction non négligeable des pesticides pulvérisés et la photolyse sur ces surfaces peut jouer un rôle significatif dans le processus de disparition du composé appliqué [52]. Une grande partie de ces études est dédiée à l'analyse des produits formés mais peu concernent l'analyse cinétique de la photolyse avec l'effet de différents paramètres tels que l'humidité, la granulométrie, le pH...

A la surface d'un sol, les réactions photochimiques sont significatives uniquement à la surface [53]. A titre d'exemple, contrairement à un sol maintenu à l'abri de la lumière, le méthidathion à la surface d'un sol sec exposé à la lumière solaire est le siège de réactions photochimiques prépondérantes [52]. En fonction de la nature du sol, la durée de demi de vie ($t_{1/2}$) est divisée par un facteur 5 à 9 sous irradiation solaire.

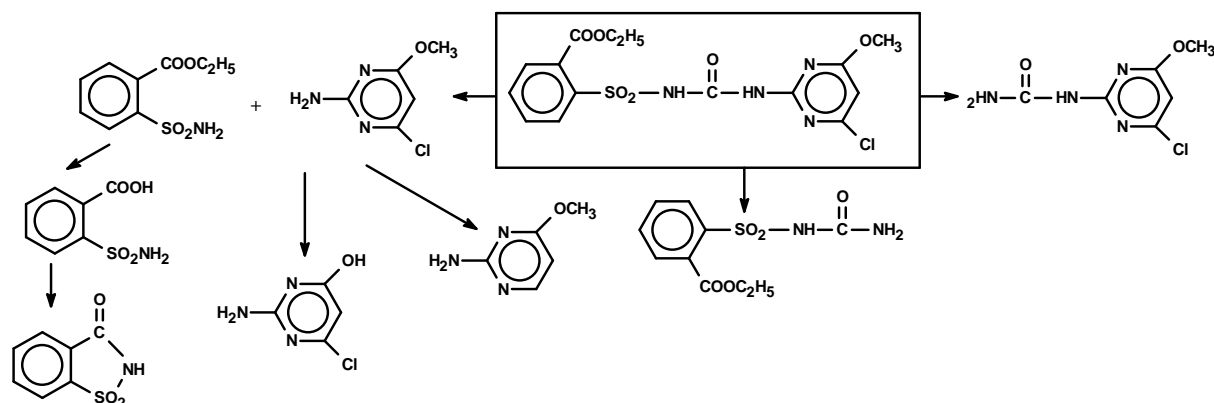
La photodégradation de l'organophosphoré quinalphos, à la surface d'un sol d'épaisseur 1 mm, montre une cinétique complexe [54]. Elle est caractérisée par une disparition avec deux étapes bien distinctes, une étape rapide qui dure 4 heures et une seconde bien plus lente de 64 heures. La vitesse de dégradation du quinalphos est également dépendante de la nature du sol. Elle est par exemple beaucoup plus rapide à la surface d'un sol sableux. Sur le plan mécanistique, le principal processus est la photohydrolyse de la liaison O-P permettant la formation du 2-hydroxyquinoxaline, de trialkylphosphorothioates et de trialkylphosphates comme décrit sur le schéma suivant :



Processus de photohydrolyse du quinalphos

Des produits issus de coupures homolytiques de la liaison O-C₂H₅ sont également observés. Des réactions analogues sont rencontrées pour la plupart des organophosphorés étudiés à la surface de sols [55]. Plusieurs autres pesticides ont été étudiés à la surface de sols de natures

différentes et dans des conditions environnementales : atrazine [56-59], bensulfuron méthyle [60,61], chlorimuron éthyle [62], pentachlorophénol [63], les herbicides de type imidazolinone [64], Chloramben [65]. Ces travaux montrent clairement, que la vitesse de dégradation augmente avec l'humidité du milieu mais que le nombre et la nature des photoproduits générés peuvent également changer avec la concentration du substrat. Dans le cas du chlorimuron éthyle [62], les structures de neuf produits ont été élucidées sous irradiation solaire démontrant de larges possibilités de réactions. Les produits majoritaires sont issus de la scission du pont sulfonyle mais d'autres produits issus de réactions de déchloration, d'hydrolyse et de cyclisation sont également obtenus.



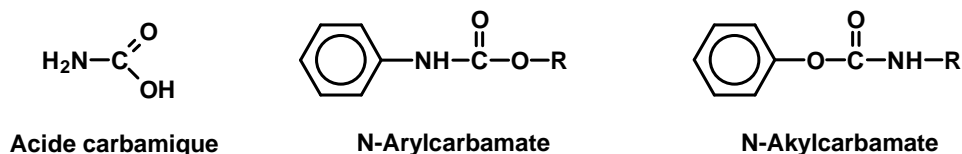
Processus de phototransformation du chlorimuron éthyle en solutions aqueuse

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé plusieurs types de pesticides de familles différentes. Seul le carbaryl (famille des carbamates) a donné lieu à une étude plus approfondie, tous les autres composés ont été étudiés à titre de comparaison.

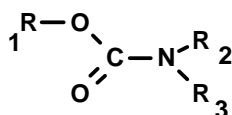
III. Les carbamates

III.1 Généralités

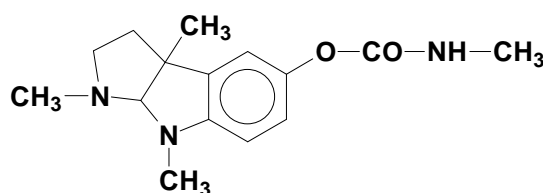
Les carbamates sont des dérivés de l'acide carbamique. Selon qu'on alkyle ou aryle l'azote ou l'oxygène, on peut avoir deux catégories de pesticides. Les N-alkylcarbamates comme le carbofuran, le carbaryl sont des insecticides et les N-arylcabamates comme le prophan, le chloroprophan ont des propriétés herbicides.



Les insecticides de types carbamates sont ainsi caractérisés par la formule générale [66]:

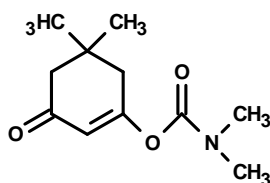


Dans tous les insecticides de la famille des carbamates, R^2 est un groupe méthyle et R^3 est généralement un atome d'hydrogène. En 1864, ces caractéristiques structurales ont été rencontrées dans un composé naturel, l'Eserin dont la structure chimique exacte a été élucidée en 1925 [67].



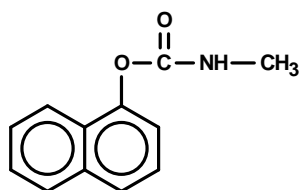
Eserin

En 1926, Stedman a montré que le groupe N-(méthyle) carbamoyl est essentiel pour l'activité myotique de l'eserin [68] et des composés analogues. Simultanément, Loewi et Nawratil ont démontré qu'un tel effet physiologique est imputable à la diminution de l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, qui est totalement inhibée par les insecticides carbamates. Le premier insecticide de type carbamate, non exploité, le dimétan (5,5-diméthyldehydrorésorcinol diméthylcarbamate) a été introduit en 1951.



Dimétan

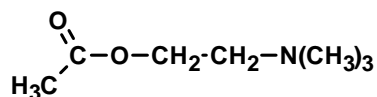
Le composé de type monométhylcarbamate qui a été utilisé comme insecticide et dont le développement commercial s'est avéré être très important, est le carbaryl. Il est employé pour lutter contre une grande variété de nuisibles s'attaquant aux fruits, aux légumes, au coton ainsi qu'à d'autres cultures.



Carbaryl

III.2 Toxicité des carbamates

Comme pour les pesticides organophosphorés, les carbamates exercent leur activité pesticide par l'inhibition des enzymes estérases, en particulier de l'acétylcholinestérase ou AChE, enzyme essentielle à la transmission de l'influx nerveux chez les insectes et les mammifères [69]. L'AChE est présente au niveau des synapses cholinergiques. Elle catalyse l'hydrolyse de l'Acétylcholine, neurotransmetteur chargé du transfert du potentiel d'action au delà des synapses.

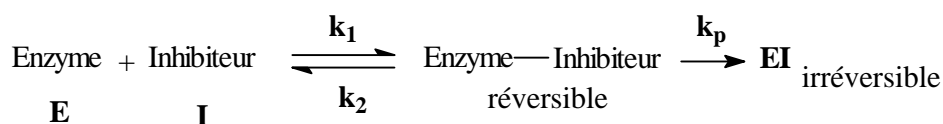


Acétylcholine

Il en existe de nombreuses formes réparties en deux groupes [70]:

- *les AChE spécifiques* présentes dans le système nerveux central de nombreux organismes (notamment des vertébrés). spécifiques de l'acétylcholine,
- *les Ali-estérases ou cholinestérases non spécifiques*, hydrolases ubiquistes se présentent dans les différents tissus et dans les globules rouges (cholinestérase globulaire).

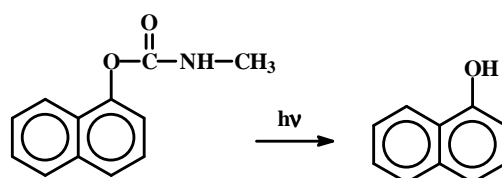
L'action des organophosphorés ou des carbamates sur l'enzyme acétylcholinestérase peut être représentée par la série suivante de réactions [71]:



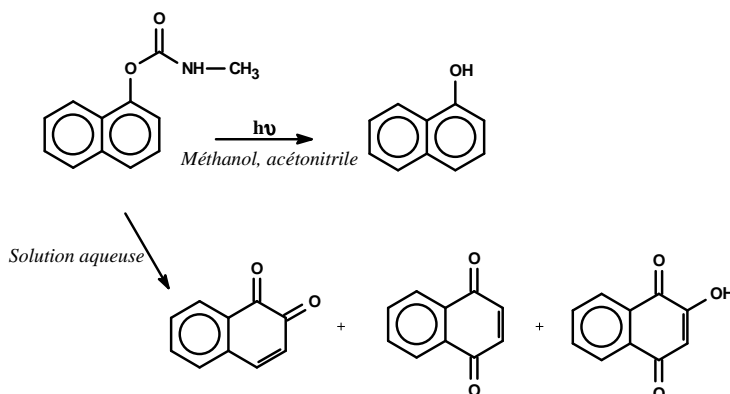
Dans une première étape, l'enzyme E forme de manière réversible un complexe **Enzyme-inhibiteur**. Cette association dépend essentiellement de la compatibilité structurale de l'Enzyme et de l'Inhibiteur (I). La stabilité d'un tel complexe est fonction de l'affinité de l'inhibiteur vis à vis du site actif. Le rapport $K_a = k_2/k_1$ (variant avec la nature de l'inhibiteur) est ainsi appelé la constante d'affinité. Dans une seconde étape, le complexe **Enzyme-Inhibiteur** peut dans certains cas conduire à la formation de liaisons et ainsi donner le système **EI**. Dans le cas des organophosphorés, ce processus étant irréversible, la régénération de l'enzyme n'est pas possible. Dans le cas des carbamates, le processus est tout à fait réversible permet la régénération de l'enzyme.

III.3 Photochimie des carbamates

La majorité des insecticides carbamates présente une absorption plus ou moins faible mais non négligeable de la lumière solaire ($\lambda > 300$ nm). Les carbamates sont donc susceptibles de subir à une phototransformation par absorption directe de photons. Aly et El-Dib [72], ont étudié le comportement photochimique de quelques carbamates en solutions aqueuses. Dans le cas du carbaryl (Sevin) et propoxur (Baygon), la vitesse de photodégradation augmente avec le pH du milieu. La principale voie de dégradation met en jeu la dissociation de la fonction ester avec formation, dans le cas du carbaryl, du 1-naphtol comme produit majoritaire. Ce dernier produit a été également observé lors d'irradiation solaire en utilisant une eau naturelle [73]. Dans ces dernières conditions, une dégradation complète du carbaryl a pu être observée.

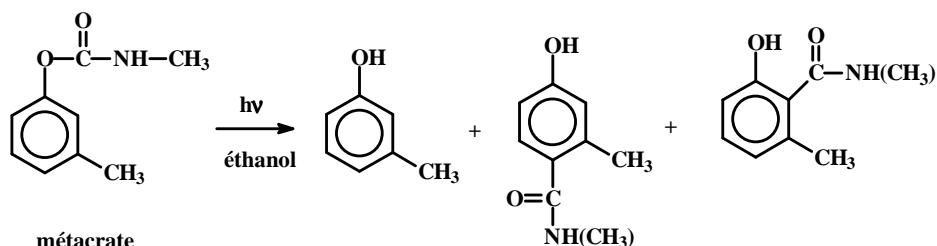


Une étude détaillée en photolyse laser et sous excitation continue a montré que le rendement quantique de phototransformation du carbaryl en solution aqueuse est de $2,1 \times 10^{-3}$ en milieu aéré [74]. Plusieurs produits ont été détectés : 1,2-naphtoquinone, 1,4-naphtoquinone et 7-hydroxy-1,4-naphtoquinone. Cependant, 1-naphtol est le principal produit observé lorsque l'irradiation est entreprise dans l'acétonitrile ou le méthanol.

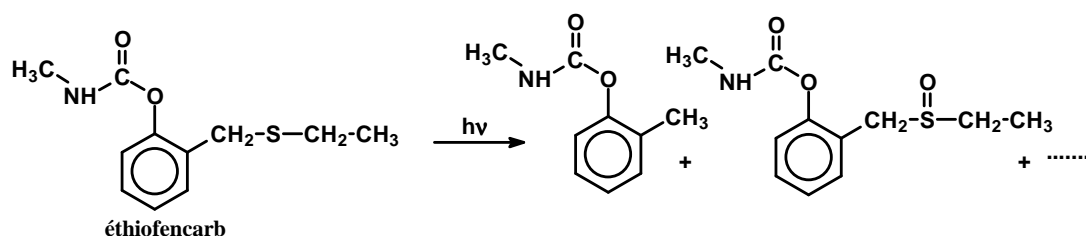


Plusieurs autres études ont été également réalisées dans les solvants organiques [75]. Dans le cas du métacrate, en solution aérée ou dégazée dans l'éthanol ou le cyclohexane, son irradiation conduit à la formation de m-crésol dans tous les cas. Des produits issus de la réaction de photo-Fries sont observés en solution dans l'éthanol. Une réactivité radicalaire semble une voie privilégiée dans de tel milieu organique. Les mêmes types de produits ont été

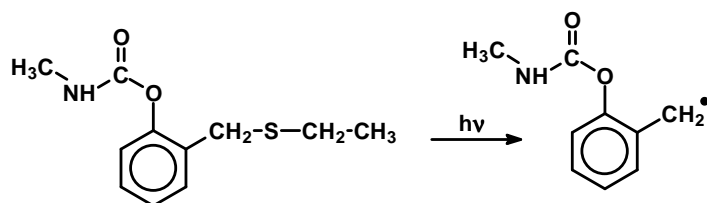
déTECTÉS dans le cas de plusieurs composés parmi lesquels le métacrate (3-méthylphényl-N-méthyl carbamate), le méobal (3,4-xylyl-N-méthylcarbamate) et le mésurol (4-méthylthio-3,5-xylyl-N-méthylcarbamate) [75-77]



La photodégradation de l'insecticide éthiofencarb avec une lumière simulant la lumière solaire, a donné lieu à des études dans l'eau, le méthanol et l'hexane [78]. Quel que soit le milieu d'étude, la dégradation suit une cinétique de premier ordre avec une vitesse qui augmente avec la polarité du milieu. Cependant la nature des produits dépend du solvant utilisé. En milieu aqueux, une photodissociation de la liaison C-S conduisant la formation du 2-(méthyl)phényl-N-méthylcarbamate. D'après Vialaton et Richard [79], sous irradiation continue, un rendement quantique de 12% a été estimé pour la conversion de l'éthiofencarb en ces différents produits : éthiofencarb sulfoxyde, 2-(méthyl)phényl-N-méthylcarbamate et deux autres produits non identifiés.

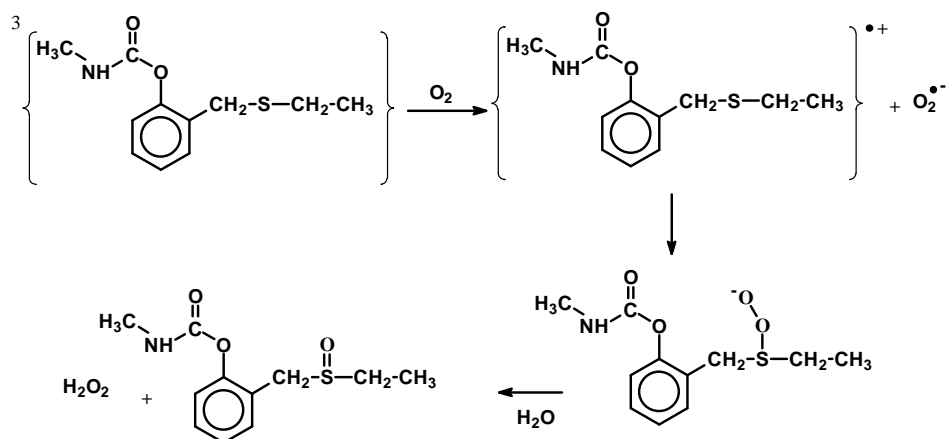


La dissociation homolytique de la liaison C-S a pu être confirmée par des études par photolyse laser [79]. Ainsi l'excitation à 266 nm par un laser Nd :YAG a permis de mettre en évidence la formation du radical benzylique (λ_{max} à 257 et 320 nm) dont la durée de vie en milieu désoxygéné a été estimée à 10 μs . La disparition de ce radical est très rapide lorsque la solution est saturée en oxygène.



En ce qui concerne la formation du dérivé sulfoxyde, les auteurs [79] suggère la possibilité

d'un mécanisme mettant en jeu un transfert d'électron entre l'état excité triplet et l'oxygène moléculaire. Le radical cation ainsi formé se recombine avec le radical superoxyde, $O_2^{\bullet-}$, pour former l'intermédiaire peroxy sulfoxide et ensuite, en présence d'eau, le dérivé sulfoxide est obtenu.



Références Bibliographiques

[1] **Pesticides, agriculture et environnement : Réduire l'utilisation et en limiter les impacts environnementaux**

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et Cemagref. Expertise scientifique collective

[2] **Guide réalisé par la Maison de la consommation et de l'environnement (MCE) dans le cadre du programme "Eau et Pesticides, effets sur la santé et l'environnement"**

http://www.mce-info.org/Pesticides/doc_pdf/Pesticides-danger.pdf

[3] **Environmental equity and pesticide exposure**

Toxicology and Industrial Health. Volume 9, Issue 5, 1993, Pages 913-959

Moses M., Johnson E.S., Anger W.K., Buse V.W., Horstman S.W., Jackson R.J., Lewis R.G., Maddy K.T., Mc Connel R., Meggs W.T., Zahm S.H.

[4] **A comparison of the environment of pesticide multiresidues and their occurrence in river surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry**

Chemosphere, Volume 55, Issue 7, 2004, Pages 973-981

Irace-Guignand S., Aaron J.J., Scribe P., Barcelo D.

[5] **Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China**

Environmental Pollution, Volume 130, Issue2, 2004, Pages 249-261

Zhang Z., Huang J., Yu G., Hong H.

[6] **Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal**

Water Research, Volume 38, Issue 11, 2004, Pages 2685-2698

Katsoyiannis A., Samara C.

[7] **Aquifer vulnerability to pesticide pollution – combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors**

Journal of Hydrology, Volume 293, Issues 1-4, 2004, Pages 191-204

Worrall F., Kolpin D.W.

[8] Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation

Atmospheric Environment, Volume 29, Issue 2, 1995, Pages 247-253

Haraguchi K., Kitamura E., Yamashita T., Kido A.

[9] Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April- September 1995

The Science of the Total Environment, Volume 248, Issues 2-3, 2000, Pages 227-240

Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A., Majewski M.S.

[10] Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France)

Chemosphere, Volume 58, Issue 11, 2005, Pages 1517-1524

Scheyer A., Graeff C., Morville S., Mirabel P., Millet M.

[11] Concentration of organochlorine pesticides in wine corks

Chemosphere, Volume 44, Issue 4, 2001, Pages 729-735

Strandberg B., Hites R.A.

[12] Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography

Food Chemistry, Volume 79, Issue 3, 2002, 303-305

Rastrelli L., Totaro K., De Simone F.

[13] Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP)

<http://www.observatoire-pesticides.fr/>

[14] Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes.

Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2002)

Sauret N.

[15] Predicting the environmental distribution of compounds with unknown physicochemical properties from known pesticides properties

Journal of AOAC International, Volume 75, Issue 5, 1992, Pages 916-924

Prasad S.S.

[16] Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review

Chemosphere, Volume 50, Issue 7, 2000, Pages 871-901

Krogh K.A., Halling-Sorensen B., Mogensen B.B., Vejrup K.V.

[17] Adjuvant-Terminology, classification and chemistry

Weed Technology, Volume 14, N°4, 2000, Pages 733-784

Hazen J.L.

[18] Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil

Environment International, Volume 31, N° 5, 2005, Pages 731-738

Stoppelli de Brito Sá I.M., Crestana S.

[19] Environmental risk factors and male fertility and reproduction

Contraception., Volume 65, Issue 4, 2002, Pages 297-300

Petrelli G., Mantovani A.

[20] Interaction of atrazine with laurentian fulvic acid binding and hydrolysis

Analytica Chimical Acta, Volume 232, 1990, Pages 181-188

Weber Z.D., Gamble D.S., Langford C.H.

[21] Water quality: Characteristics, modelling, modification

In: Water quality management

Publisher: Addison. Wesley company, Reading, Massachusetts 1, 1987, 768

Tchobanoglous G., Schroeder E.D.

[22] Organic contaminants in the aquatic environment: II.Behaviour and fate in the hydrological cycle

The Science of the Total Environment, Volume 26, Issue 3, 1983, Pages 255-312

Bedding N.D., McIntyre A.E., Perry R., Lester J.N.

[23] Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment

Residue Rev, Volume 85, 1983, Pages 88-110

Miller G.C., Zepp R.G.

[24] Advanced Oxidation Processes

IWA Publishing: London, 2004

Parsons S.A., Williams M.

[25] Photocatalytic degradation for environmental application-a review

Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Volume 77, Issue 1, 2001, Pages 102-116

Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M.

[26] An overview of semiconductor photocatalysis

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 108, 1997, Pages 1-35

Mills A., Le Hunte S.

[27] Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq)

Journal of Physical Chemistry, Volume 88, Issue 16, 1984, Pages 3643-3647

Schwarz H.A., Dodson R.W.

[28] Handbook of Chemistry and Physics

55th edition, CRC Press: 1974

Weast R.C.

[29] Reduction Potential of one-electron coupled involving free radicals in aqueous solution

Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 18, Issue 4, 1989, Pages 1637-1755

Wardman P.

[30] LXXIII-Oxidation of tartaric acid in presence of iron

Journal of Chemistry Society, Trans., Volume 65, 1894, Pages 899-910

Fenton H.J.H.

[31] Photocatalytic treatment of water soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy

Catalysis Today, Volume 76, Issues 2-4, 2002, Pages 209-220

Malato S., Blanco J., Caceres J., Fernandez-Alba A.R., Agüera A., Rodriguez A.

[32] Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous solutions

The Science of The Total Environment, Volume 298, Issues 1-3, 2002, Pages 219-228

Catastini C., Sarakha M., Mailhot G., Bolte M.

[33] Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solutions

Chemosphere, Volume 49, Issue 6, 2002, Pages 525-532

Mailhot G., Sarakha M., Lavedrine B., Caceres J., Malato S.

[34] Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields

Journal of Physical Chemistry, Volume 99, Issue 14, 1995, Pages 5214-5221

Benkelberg H. J., Warneck P.

[35] Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 159, Issue 3, 2003, Pages 241-247

Park H., Choi W.

[36] Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview

Chemosphere, Volume 41, Issue 8, 2000, Pages 1137-1147

Feng W., Nansheng D.

[37] Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV

Environmental Science and Technology, Volume 27, Issue 2, 1993, Pages 304-310

Sun Y., Pignatello J.J.

[38] Degradation photoinduced by Fe(III) : method of alkylphenol ethoxylates removal in water

Environmental Science and Technology, Volume 32, Issue 18, 1998, Pages 2715-2720

Brand N., Mailhot G., Bolte M.

[39] Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids

Pesticide Science, Volume 46, Issue 2, 1996, Pages 151-155

Aguer J.P., Richard C.

[40] Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air

The Netherland:Elsevier Science Publisher, 1993

Ollis D.F., Al-Ekabi H.

[41] Photocatalytic degradation of the pesticides asulam and diazinon in TiO₂ aqueous suspension

Trends in Photochemistry and Photobiology, Volume 3, 1994, Pages 467-479

Mas D., Hisanaga T., Tanaka K., Pichat P.

[42] Transformation of xenobiotics by microbial activity. In: Microbial degradation of pollutants in marine environments

Editors: Bourquin A. W., Prichard, P. E., Publishers: Gulfbreeze 1979, Pages 19-22

Bollag G. M.

[43] Biological fate of organic priority pollutants in aquatic environment

Water Research, Volume 20, Issue 9, 1986, Pages 1077-1090

Richards D. J., Shieh W.K.

[44] Transformation and degradation of pesticide in soils. In: Chemistry of plant protection, N°8, the terrestrial behaviour of pesticides

W. Edind (ed)., Springer Verlag, Berlin, 1992a, Pages 23-75

Scheureert I.

[45] <http://www.marc-olivier-mailhot.com/usherb/volcans/images/lithosphere.jpg>

[46] http://lewebpedagogique.com/arnaud/files/2009/03/jpg_coupe_de_sol_3d.jpg

[47] The geosphere and geochemistry. In: Manahan S.E. (ed) Environmental Chemistry

6th Edition, Lewis, Boca Raton, FL, 1994, Pages 433-456

Manahan S.E.

[48] Organic matter reactions involving pesticides in soil

In: Kaufman D.D., Still G.G., Bandal S.K. (eds) Bound and Conjugated Pesticide Residues. ACS Symposium Series 29 American Chemical Society, Washington, DC, 1976, Pages 180-207

Stevensen F.J.

[49] Abiotic transformation of organic xenobiotics in soils: a compounding factor in the assessment of bioavailability

In: NATO Science Series 2. Environmental Security 64. Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment NATO, Washington DC, 1999, Pages 159-205

Ruggiero P.

[50] Minimizing environmental damage originating from pesticide utilization: abiotic photochemical control and remedies

In: Rosen D., Tel-Or E., Hadar Y., Chen Y. (eds) Developments in Plant and Soil Sciences. Modern Agriculture and Environment, 71, Kluwer, London, 1997, Pages 47-73

Senesi N., Loffredo E.

[51] Pesticides in Soil Environment : Processes, Impacts and Modelling

In: H.H. Cheng Ed., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1990, Pages 103-168

Wolfe N.L., Mingelgrin U., Miller C.G.

[52] a) Conversion and disappearance of methidathion on thin layers of dry soil

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 26, Issue 4, 1978, Pages 959-962

Smith C.A., Iwata Y., Gunter F.A.

b) Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil

Chemosphere, Volume 38, Issue 14, 1999, Pages 3423-3429

Hustert K., Moza P.N., Kettrup A.

[53] Fate of pendimethalin, carbofuran and diazinon under abiotic and biotic conditions

The Science of the Total Environment, Volume 132, Issues 2-3, 1993, Page 361-369

Scheunert I., Mansour M., Dörfler U., Schroll R.

[54] Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation

Chemosphere, Volume 64, Issue 8, 2006, Pages 1375-1382

Gonçalves C., Dimou A., Sakkas V., Alpendurada M.F., Albanis T.A.

[55] Photodegradation of selected organophosphorous insecticides under sunlight in different natural waters and soils

International Journal of Environmental Analytical Chemistry Volume 83, Issue 1, 2003, Pages 33-50

Sakellarides T.M., Siskos M.G., Albanis T.A.

[56] Soil photolysis of herbicides in a moisture and Temperature-controlled Environment

Journal of Agricultural Food and Chemistry, Volume 51, Issue 15, 2003, Pages 4331-4337

Graebing P., Franck M.P., Chib J.S.

[57] Dynamics of solar light photodegradation behaviour of atrazine on soil surface

Journal of Hazardous Materials, Volume 117, Issue 1, 2005, Pages 75-79

Xiaozhen F., Bo L., Aijun G.

[58] Dynamics and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface

Pesticides Management Science, Volume 57, Issue 4, 2001, Pages 380-385

Gong A., Ye C., Wang X., Lei Z., Liu J.

[59] Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions

Journal of Environmental Quality, Volume 30, Issue 1, 2001, Pages 121-130

Konstantinou I.K., Zarkadis A.K., Albanis T.A.

[60] Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuron-methyl on dry soil surfaces

Chemosphere, Volume 56, Issue 10, 2004, Pages 967-972

Si Y., Zhou J., Chen H., Zhou D., Yue Y.

[61] Photodegradation of bensulfuron-methyl on soil surface

Pesticide Management Science, Volume 60, Issue 3, 2003, Pages 286-290

Si Y.B., Yue Y.D., Chen H.M., Zhou D.M.

[62] Studies on Photodegradation of chlorimuron-ethyl in soil

Pesticide Science, Volume 51, Issue 2, 1997, Pages 201-205

Choudhury P. P., Dureja P.

[63] Phototransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from photolysis of pentachlorophenol on soils surfaces

Chemosphere, Volume 46, Issue 8, 2002, Pages 1191-1193

Liu P.Y., Zheng M.H., Xu X.B.

[64] Photolysis of imidazolinone herbicides in aqueous solution and on soil

Weed Science, Volume 40, 1992, Pages 143-148

Curran W.S., Loux M.M., Liebi R.A., Simmons F.W.

[65] Photodegradation of chloramben on a soil surface: a laboratory-controlled study

Journal of Agricultural Food and Chemistry, Volume 45, Issue 4, 1997, Pages 1464-1467

Misra B., Graebing P.W., Chib J.

[66] Insecticidal carbamates

in: Chemistry of pesticides (K.H. Büchel, ed.) John Wiley & Sons, Inc., 1983, Pages 125-155

Draber W.

[67] Determination of carbamate residues in crop samples by cholinesterase-based biosensors and chromatographic techniques

Analytica Chimica Acta, Volume 362, Issue 1, 1998, Pages 59-68

Nunes G.S., Skladal P., Yamanaka H., Barceló D.

[68] Studies on the relationship between chemical constitution and physiological action

Biochemical Journal, Volume 20, 1926, Pages 719-734

Stedman E.

[69] Photochemistry of organophosphorus insecticides

Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 172, 2001, Pages 129-228

Floesser-Mueller H., Swack W.

[70] Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement

2^{ème} édition. Ed. Dunod, 2002

Ramade F.

[71] Affinity and phosphorylation constants for the inhibition of esterases by organophosphate

Science, Volume 144, Issue 3621, 1964, Pages 992-993

Main A.R.

[72] Photodecomposition of some carbamate insecticides in aquatic environment

In: S.J. Faust, Editor, Organic Compounds in the Aquatic Environment, Marcel Dekker, Cairo, 1971, Pages 469-493

Aly O.M., El-Dib M.A.

[73] Photochemical decomposition of carbamate pesticides in natural waters of northern Greece

The Science of the Total Environment, Volume 76, Issue 1, 1988, Pages 85-92

Samanidou V., Fytianos K., Pfister G., Bahadir M.

[74] Phototransformation of carbaryl in aqueous solution: Laser-flash photolysis and steady-state studies

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 156, Issues 1-3, 2003, Pages 9-14

Brahmia O., Richard C.

[75] The photochemical reactions of carbamates .3-The solution photochemistry of metacrate, 3-methylphenyl-N-methyl carbamate

International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Volume 3, Issue 1, 1973, Pages 73-79

Addison J.B., Silk P.J., Unger I.

[76] The Photochemistry of carbamates VI: The photodecomposition of Meobal (3,4-xyllyl-N-methylcarbamate) and Mesurol (4-methylthio-3,5-xyllyl-N-methyl carbamate)

Chemosphere, Volume 3, Issue 1, 1974, Pages 23-27

Kumar Y., Semeluk G.P., Silk P.J., Unger I.

[77] The photochemical reactions of carbamates II. The solution photochemistry of matacil (4-dimethyl-amino-m-tolyl-N-methyl carbamate) and Landrin (3,4,5-trimethylphenyl-N-methyl carbamate)

Bulletin Environment Contamination Toxicology, Volume 11, Issue 3, 1974, Pages 250-255

Addison J.B., Silk P.J., Unger I.

[78] Study of photodegradation of the pesticide ethiofencarb in aqueous and non-aqueous media by gas chromatography-mass spectrometry

Journal of Chromatography A, Volume 840, Issue 2, 1999, Pages 235-247

Sanz-Asensio J., Plaza-Medina M., Martinez-Soria M.T., Pérez-Clavijo M.

[79] Direct photolysis of thiobencarb and ethiofencarb in aqueous phase

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 136, Issue 3, 2000, Pages 169-174

Vialaton D., Richard C.

Chapitre II

MATERIEL ET METHODES

“ Draco Dormiens Nunquam Titillandus ”

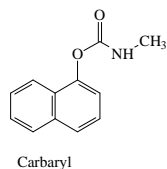
“ Contrariwise, if it was so , it might be, and if it were so, it would be , as it isn't, it ain't. That's logic ” Lewis Carroll

II) Matériel et Méthodes

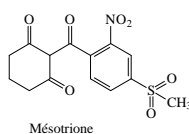
Réactifs et solvants

Les produits commerciaux suivants ont été utilisés au cours du travail de thèse

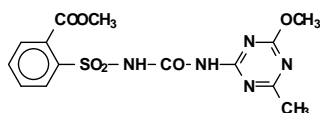
- Carbaryl (méthylcarbamate de 1-naphtyle), *Sigma Aldrich*, 99,8%



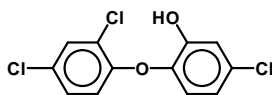
- Mésotrione (2-[4-(méthylsulfonyl)-2-nitrobenzoyl]-1,3-cyclohexanedione), *Sigma Aldrich*, 99,8%



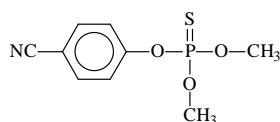
- Métsulfuron méthyl, *Riedel-de Haën*:



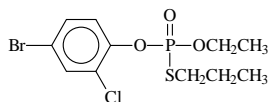
- Triclosan, *Aldrich* :



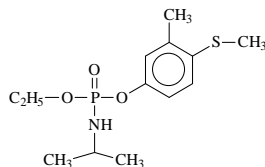
- Cyanophos, *Aldrich* :



- Profénophos, *Aldrich* :

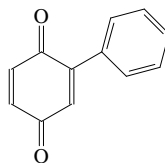


- Fénamiphos, *Riedel-de Haën* :



- Coumarine, *Sigma Aldrich*, pureté $\geq 99\%$

- Glucose, *Sigma Aldrich*, pureté $\geq 99,5\%$
- Phénylbenzoquinone, *Eastman Kodack*



Phénylbenzoquinone

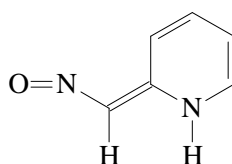
- Méthanol, qualité HPLC, *Sigma Aldrich*
- Acétonitrile, qualité HPLC *Sigma Aldrich*
- Eau, optima LC-MS, *Fischer Chemical*, 99,9% min
- Méthanol, optima LC-MS, *Fischer Chemical*, 99,9% min
- Acide acétique glacial, ultra pur, optima LC-MS, *Fischer Chemical*, pureté supérieur à 99,5%
- Hydroxyde de sodium, *Riedel de Haën*, 99%
- Acide perchlorique (HClO_4), *Sigma Aldrich*, 60%
- Alcool furfurylique, *Sigma Aldrich*, 99%
- Acide formique, *VWR Prolabo Normapur*, 99-100%

Solides

- Kaolin, *Fluka*
- Silice Gel 100, *Fluka*, pour chromatographie sur colonne
- Sable de Fontainebleau, *Labosi*
- Acide Humique, *Sigma Aldrich*
- Sol naturel de la région d'Orange

Pour le dosage enzymatique

- Acétylcholinestérase (EC 3.1.1.7) d'érythrocyte de bœuf, *Sigma Chemical*
- Hydrogénophosphate de potassium ($\text{K}_2\text{HPO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$), *Merck*, 99%
- Acide 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoïque) ou DTN, *Sigma Chemical*
- (2E)-2-nitrosométhylène-1H-pyridine



I. Préparations des échantillons liquides et solides

I.1 Préparation des solutions

Une partie des solutions a été préparée avec de l'eau ultra-pure fournie par un appareil MilliQ (Millipore α Q, résistivité = $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode de verre combinée. La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide perchlorique HClO_4 . La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée. Une autre partie des solutions a été préparée à l'aide de méthanol qualité HPLC.

I.2 Préparation des échantillons solides

Cette préparation a été mise en œuvre pour le sol naturel originaire de la région d'Orange.

I.2.1 Le fractionnement du sol naturel

Le sol naturel a été mis en suspension et sous agitation dans l'eau milli-Q pendant 3 h à température ambiante. Puis, ce mélange est laissé à décanter pendant une demi-journée toujours à température ambiante. Ensuite, un prélèvement de différentes parties de la colonne d'eau (4 parties : fractions 1, 2, 3 et 4) a été fait. Chaque fraction est placée à l'étuve à 85°C jusqu'au séchage complet (figure II.1).

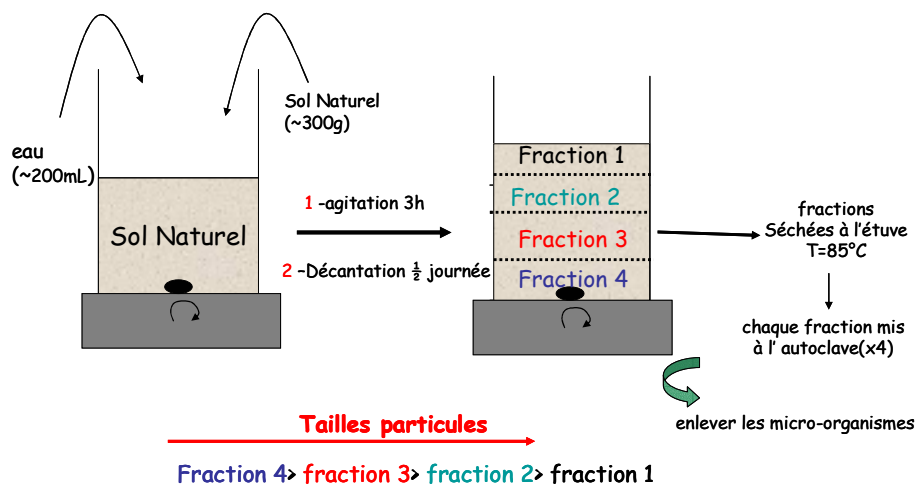


Figure II.1 : Schéma de fractionnement du sol naturel

Suite à ce fractionnement, la quantité de matière recueillie pour la fraction 1 était insuffisante pour pouvoir réaliser l'ensemble des expériences envisagées dans la suite de ce travail de thèse.

I.2.2 Traitements des fractions et du sol brut d'Orange

Etape de stérilisation

Cette étape a été mise en œuvre uniquement pour les fractions du sol d'Orange. Elle consiste en un passage en autoclave (4 cycles de 20 min à une température de 121°C et sous une pression de 2 bars).

Extraction de la matière organique naturelle (MON)

Cette étape d'extraction a été réalisée à la fois sur le sol brut d'Orange et sur les fractions de ce sol : les différentes étapes de l'extraction sont décrites ci-dessous :

- 1-mise en suspension dans une solution de soude à 12 M pendant 1h sous agitation et à température ambiante,
- 2-transfert de la solution dans un tube en verre d'environ 10 cm de diamètre et addition de 300 mL d'eau Milli-Q,
- 3-agitation pendant ½ heure,
- 4-décantation pendant ½ heure,
- 5-prélèvement du surnageant,
- 6-ajout de 400 mL d'eau Milli-Q à la suspension restant dans le tube,
- 7-agitation pendant ½ heure,
- 8-décantation pendant ½ heure,
- 9-prélèvement du surnageant,
- 10-répétition des étapes 6, 7, 8 et 9 (5 fois),
- 11-acidification à l'aide de l'acide perchlorique (environ 1 M) de façon à obtenir un pH proche de 5-6,
- 12-récupération du culot dans un cristalliseur,
- 13-mise à l'étuve à 85°C jusqu'au séchage complet.

II. Systèmes d'irradiation

II.1 Irradiation quasi monochromatique en enceinte à 365 nm

Les irradiations à 365 nm en milieu hétérogène ont été réalisées à l'aide du dispositif décrit sur la figure II.2. Les sources lumineuses sont des lampes MAZDA MAW 125 W (figure II.3), qui sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir, se situe principalement à 365 nm.

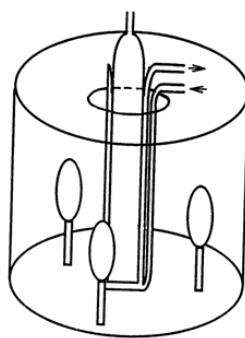


Figure II.2 : Dispositif d'irradiation à 365 nm

Le dispositif d'irradiation est une enceinte réfléchissante, à parois en aluminium, bâtie sur une base circulaire. Le réacteur et le système de circulation d'eau sont placés au centre de l'enceinte et trois lampes sont placées autour de cet ensemble. Tout au long de l'irradiation, les solutions sont agitées. Un circuit d'eau permet de maintenir la solution à température ambiante (15 à 18°C).

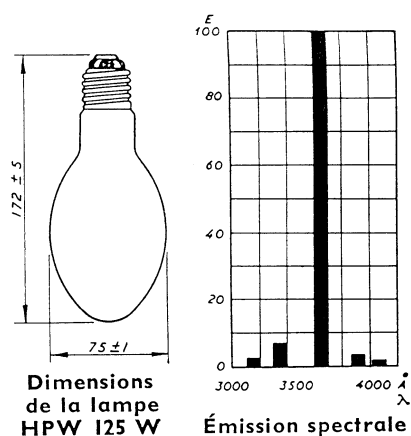


Figure II.3 : Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125 W

L'émission de cette lampe présente également une composante infra rouge qui est absorbée en totalité par l'eau entourant le réacteur ; ce système d'irradiation fournit donc une lumière quasi monochromatique à 365 nm (93% de la lumière émise).

II.2 Irradiation en enceinte Suntest

Ce système d'irradiation a été utilisé pour toutes les irradiations en phase sèche.

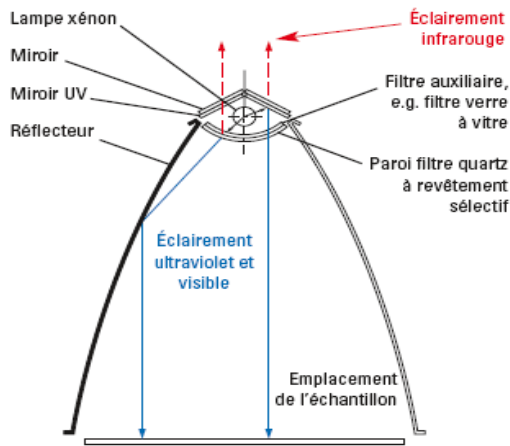


Figure II.4 : Photographie et schéma de l'enceinte Suntest utilisée

Le Suntest modèle CPS, distribué par Atlas, est un dispositif d'irradiation conçu pour s'approcher au plus près des conditions d'irradiation solaire (figure II.4). L'appareil est constitué d'une lampe Xénon et de différents filtres de manière à reproduire le plus fidèlement possible le rayonnement solaire (figure II.5). Un potentiomètre situé sur l'appareil permet de régler l'intensité globale émise en W.m^{-2} ; dans notre cas, cette intensité globale était fixée à 550 W.m^{-2} .

Le spectre d'émission du Suntest donné par le constructeur est représenté sur la figure II.5. Il nous permet d'avoir les intensités relatives entre les différentes longueurs d'onde émises dans la chambre d'irradiation.

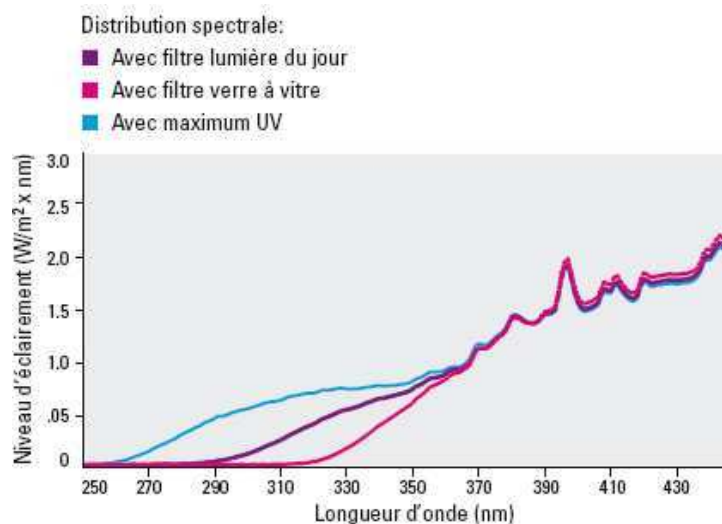


Figure II.5 : Spectre d'émission du Suntest donnée par le constructeur Atlas-MST

Les échantillons sont placés dans le Suntest. Un circuit d'eau permet de maintenir les échantillons à une température fixe ($T=20^\circ\text{C}$).

II.3 Irradiation à 365 nm

Les irradiations monochromatiques à 365 nm sont réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de 200 W équipée d'un monochromateur Jobin Yvon. Le flux photonique a été déterminé par actinométrie chimique (ferrioxalate de potassium, $c = 0,006 \text{ M}$) et est égale à $I_0 = 2,5 \times 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [1].

III. Techniques analytiques

III.1 Méthodes spectrométriques

Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 300 à double faisceau parallèle, avec une résolution de 1 nm. Les spectres en réflexion des supports solides ont été réalisés à l'aide d'une sphère DRA-CA-3OI sphere accessory-Labosphere's proprietary Spectralon®. La précision de l'appareil est de $\pm 0,002$ de densité optique. Le schéma du montage est représenté ci-dessous (cf figure II.6).

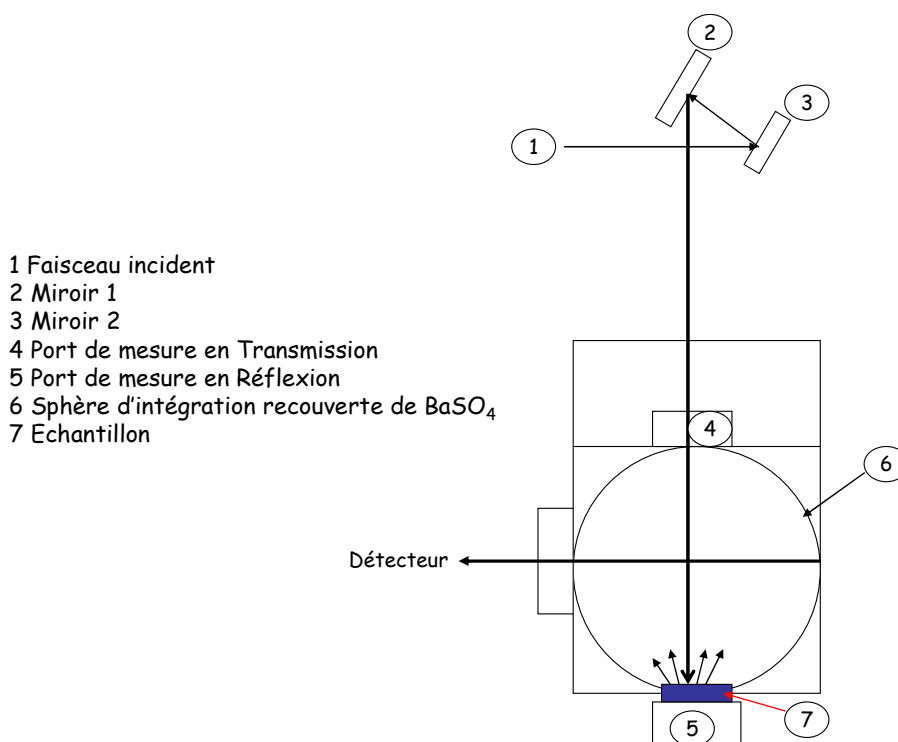


Figure II.6 : Dispositif de montage de la sphère d'intégration

Spectroscopie de fluorescence :

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à température ambiante sur un spectro-

fluorimètre Perkin Elmer MPF-3L équipé d'un photomultiplicateur IP28.

Spectroscopie laser nanoseconde

La cinétique rapide permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie. Cette technique consiste à perturber le système étudié par une excitation lumineuse brève et intense et à suivre l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre ou vers un retour à l'état initial. Elle permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques sur une échelle de temps de l'ordre de la réaction élémentaire.

L'excitation doit être brève et intense pour peupler les états excités intervenant dans le mécanisme et en concentration suffisante pour être détectés par adsorption UV-visible.

Les études de cinétique rapide ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Applied Photophysics type LKS 60. Le laser est un Quanta Ray GCR 130-1 Nd : YAG de Spectra Physics, son schéma de principe est représenté ci-dessous (cf figure II.7).

La durée de l'impulsion est égale à 9 ns. Les échantillons ont été excités à 355 nm, lors de l'étude de la transformation induite par excitation de l'argile (kaolinite). L'absorption des états transitoires a été mesurée à l'aide d'un système de détection constitué d'une lampe Xénon pulsée (150 W), d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur R928 et d'un oscilloscope. La lumière traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation.

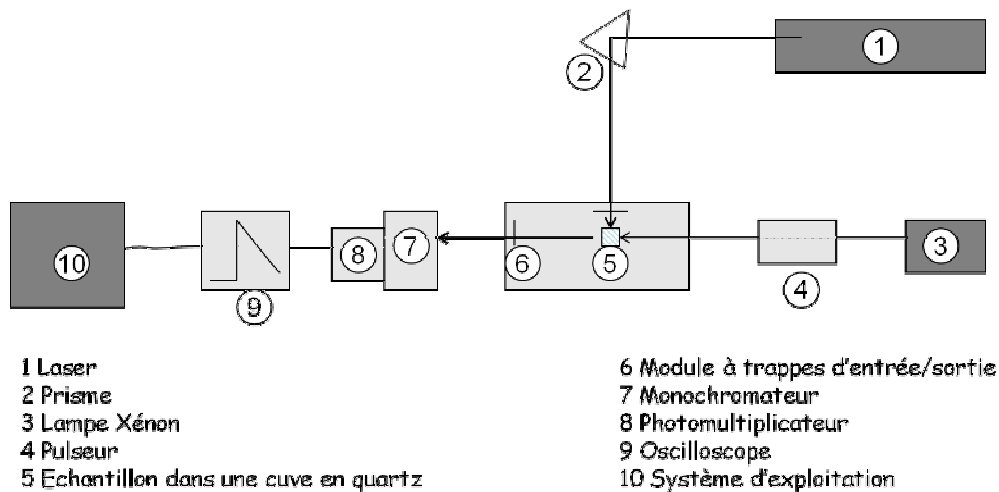


Figure II.7 : Schéma de principe de l'appareillage de la spectroscopie laser nanoseconde

Les valeurs du signal S_0 et S_{100} fournies par le photomultiplicateur sont systématiquement enregistrées. Les valeurs S_0 correspondent à 0 % transmission (absorbance toutes trappes fermées) et les valeurs S_{100} correspondent à 100 % transmission (absorbance avant excitation laser). La valeur S_t du signal est mesurée à un instant t après excitation sous pulse laser. Les variations de la transmission optique peuvent être converties en variation de

l'absorbance ΔA_t à un instant t donné par : $\Delta A_t = \log [(S_{100}-S_0)/(S_t-S_0)]$.

Si l'absorption est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps sont proportionnelles aux variations de la concentration de cette espèce et permettent de définir des propriétés cinétiques. En modifiant la longueur d'onde, et en répétant l'expérience, on peut déterminer point par point le spectre d'adsorption de l'espèce transitoire considérée et ainsi définir ses propriétés spectroscopiques.

Cependant, si l'absorption est due à plusieurs espèces, il faut rechercher sur l'ensemble du spectre accessible, les zones où l'absorption d'une espèce particulière est prépondérante. Cela permet de déterminer des propriétés cinétiques telles que la vitesse de formation ou de disparition.

III.2 Méthodes chromatographiques

Chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

Nous avons utilisé plusieurs systèmes chromatographiques pour réaliser nos études :

- ♦ un système HPLC Waters équipé d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 996), d'un passeur d'échantillon 717 et de deux pompes (type 600).
- ♦ un système HPLC Waters équipé d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 990) et de deux pompes (type 515).
- ♦ un système HPLC Waters système Alliance 2695 équipé d'un détecteur d'absorption UV-visible à double longueurs d'ondes (type 2675) et d'un détecteur de fluorescence (type 2685).

La colonne utilisée était à polarité de phase inverse, silice greffée C_{18} , de granulométrie $5\ \mu\text{m}$, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm : une colonne Marcherey-Nagel Nucléodur 100-5 munie d'une pré-colonne Nucleodur 100-5 C_8 .

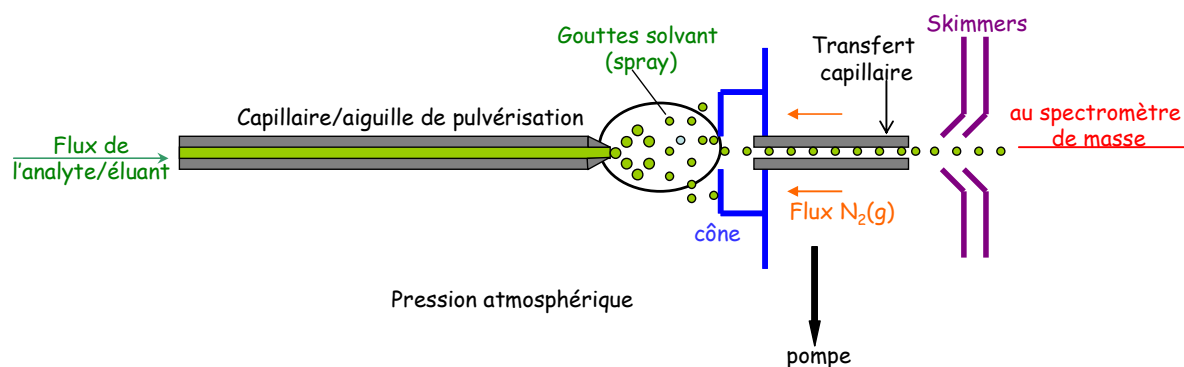
Les séparations ont été effectuées en utilisant comme éluant des mélanges binaires : eau acidifiée avec un pourcentage d'acide formique de 0,3% afin de fixer le pH et du méthanol (MeOH). Le tableau II.1 ci-dessous répertorie les conditions d'élution utilisées pour l'étude du carbaryl. Les débits étaient de $1\ \text{mL min}^{-1}$ et le volume injecté était de $30\ \mu\text{L}$. La précision de la méthode est évaluée à $\pm 5\%$ et les injections ont été en général effectuées au moins deux fois.

| Carbaryl | | |
|-------------|----------------|--------|
| Temps (min) | %eau acidifiée | % MeOH |
| 0 | 90 | 10 |
| 20 | 0 | 100 |

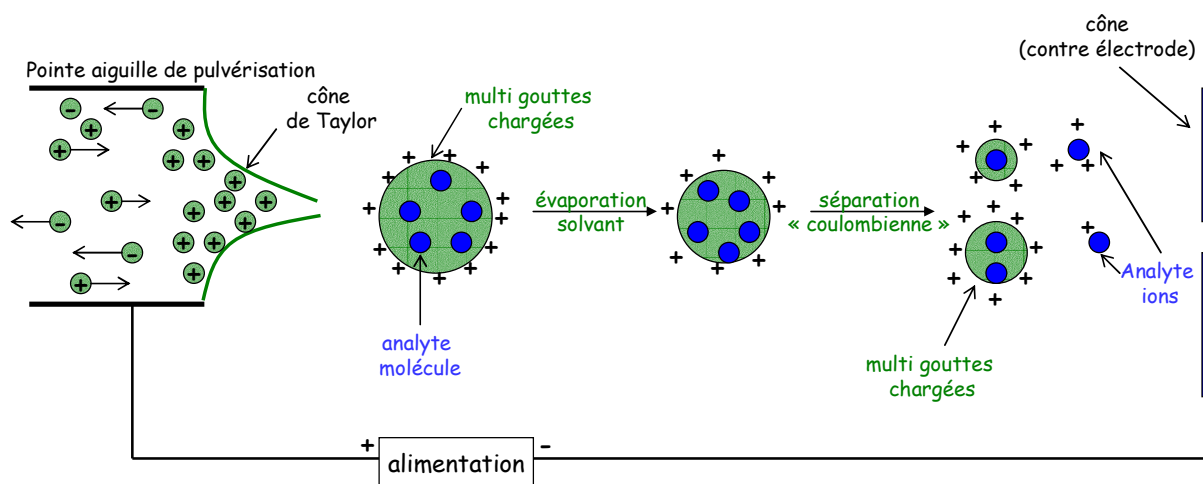
Tableau II.1 : Condition d'élution du carbaryl

Chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par spectrométrie de masse (HPLC-MS) :

L'identification des photoproduits a été effectuée par LC-MS. Les études ont été réalisées avec un appareil HPLC Waters (Alliance 2695) couplé à un spectromètre de masse Q-ToF équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) (cf figure II.8); la détection en spectrométrie de masse a été faite en mode positif et/ou en mode négatif en fonction du composé étudié. Le système HPLC était aussi équipé d'un détecteur à barrettes de diodes (Waters type 996). La séparation chromatographique a été obtenue en utilisant un programme d'élution à partir d'un mélange eau (acidifiée à 0,2% acide acétique) et méthanol 95/5 (v/v) à un mélange final après 15 min d'élution, des mêmes solvants avec un ratio de 5/95 (v/v) ces conditions isocratiques sont maintenues pendant 10 min supplémentaires. Le débit était de 0,2 mL.min⁻¹. Le volume injecté était de 3 µL et la colonne utilisée est distribuée par Waters (Xterra MS C₁₈, 3,5 µm, 100 mm×2,1 mm). Les paramètres de la source d'électrospray étaient en mode positif: tension capillaire 3000 V (2100 V en mode négatif), tension de cône 35 V, tension du cône d'extraction 2 V, température de désolvatation 250°C, température de la source 100°C, énergie d'ionisation 20 V et énergie de collision 10 eV (7 eV en mode négatif).



A



B

Figure II.8 : (A) Schéma source ESI-(B) schéma du mécanisme de formation d'ions dans ESI

IV. Caractérisation des supports solides

Plusieurs techniques, ont été employées pour caractériser les différentes argiles (kaolinite, silice, sable de Fontainebleau) utilisées au cours de cette étude ainsi que les fractions de sol d'Orange et le sol brut.

Granulométrie laser

La distribution de la taille des particules a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser, modèle Mastersizer S distribué par Malvern Instruments ; la voie sèche nous a permis d'analyser l'ensemble des échantillons sur une échelle de taille comprise entre 200 nm et 900 μm . Les échantillons ont été au préalable mis dans une étuve à 100°C pendant 48 h et ensuite placés dans un dessiccateur à température ambiante durant 24 h.

Adsorption en phase gaz

Un appareil de la marque Beckman Coulter BET modèle SA 3100 a été utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution des tailles de pores des échantillons. Les échantillons ont été préalablement dégazés durant 24 h sous vide sous une pression de 10^{-4} torrs et à 100°C. Les mesures d'adsorption ont été faites avec de l'azote à 77 K.

Fluorescence X

Le spectromètre de fluorescence X de la marque Bruker aXS, modèle S4 Pioneer a été utilisé pour déterminer la composition chimique des solides. Cet appareil est équipé d'une anode au Rhodium (Rh) et de deux détecteurs, un compteur à gaz proportionnel et un

scintillateur. Les mesures ont été faites sous atmosphère d'hélium. Les échantillons placés directement dans un porte-échantillon cylindrique dont le fond est fermé par un film de Mylar tendu, ont été analysés selon une méthode semi-quantitative.

Technique dosage Carbone : TOC (solide)

Les mesures du carbone organique total ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A, équipé d'un module permettant d'analyser des échantillons sous forme solide (module SSM 5000A). Un four placé à très haute température (900°C) provoque la combustion de toute la matière organique naturelle en CO₂ qui est entraîné vers le détecteur par un gaz vecteur (air ultra-pure reconstitué). Le détecteur est constitué de 2 chambres remplies de CO₂, séparées par un diaphragme métallique de microphone. La détection du CO₂ formé se fait dans la cellule NIDR (Non Dispersif Infra-Red gaz) (figure II.9). Dans cette cellule, une source de lumière émet des radiations infrarouges ($\lambda = 4,3 \mu\text{m}$) et permet de mesurer le CO₂ dans l'échantillon. Le passage de CO₂, dans la cavité, absorbe de l'énergie. Il se crée entre les deux chambres un déséquilibre de température et de pression, d'où une déflexion du diaphragme. Cette déflexion est proportionnelle à la concentration en CO₂. Nous avons au préalable établi une courbe d'étalonnage ($\text{Aire} = f(\text{masse de carbone})$) à l'aide de glucose ; cette droite d'étalonnage, d'équation $y = (98,9 \pm 1,1) x$, est présentée ci-dessous (figure II.10).

Cellule de mesure (schéma de la cellule NDIR)

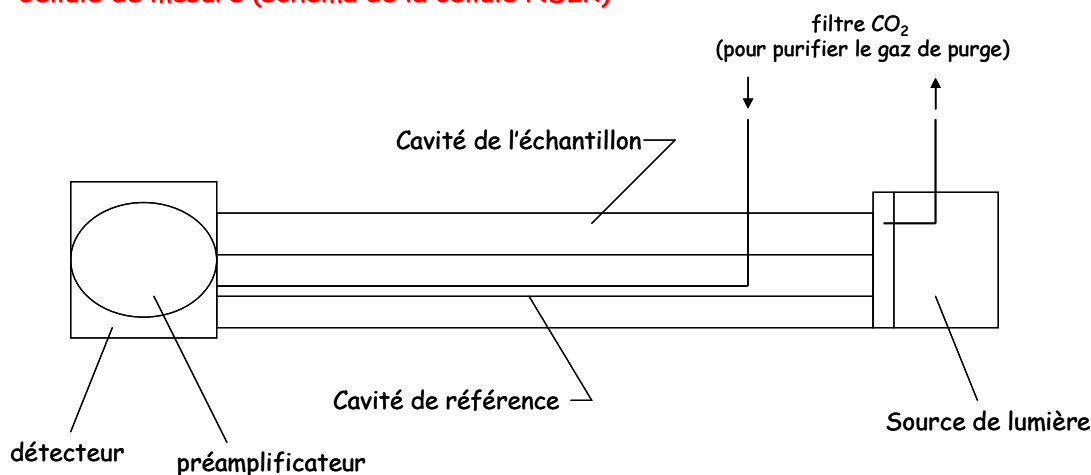


Figure II.9 : Schéma de la cellule de mesure (NDIR)

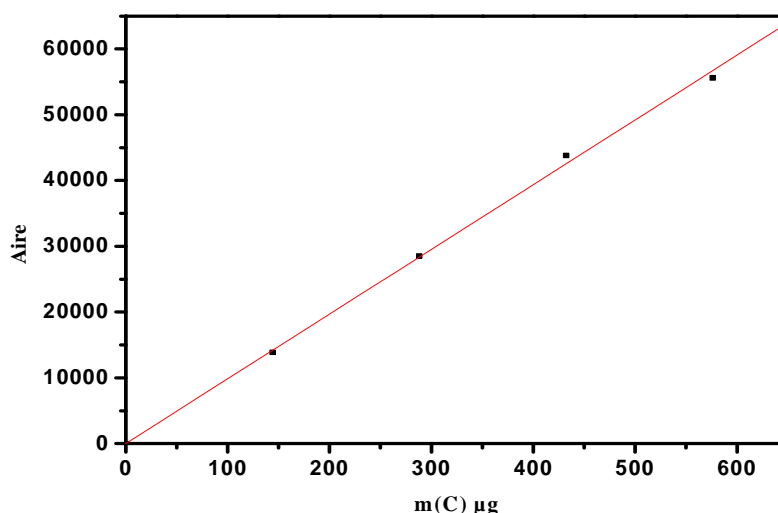


Figure II.10 : Droite d'étalonnage établie en TOC (solide)

V. Protocoles d'irradiation des composés organiques en phase solide

V.1 Protocoles de préparations des échantillons en phase solide pour l'irradiation

Deux protocoles différents ont été mis en œuvre en fonction du composé organique étudié et du support utilisé.

V.1.1 Protocole 1

Ce premier protocole a été utilisé dans le cadre de l'étude de la photodégradation du carbaryl sur la kaolinite et il fait intervenir deux étapes distinctes : la préparation des plaques de kaolinite et le dépôt du composé organique ; ces étapes sont décrites ci-après.

Préparation des plaques de kaolinite :

Une certaine quantité de kaolinite (p) a été mise en suspension dans un volume constant de méthanol (20 mL) puis placé sous agitation magnétique. Puis, un volume précis (v) de cette suspension a été prélevé puis déposé dans un moule en téflon d'une surface connue (3,6 cm²). Enfin un séchage à température ambiante a été réalisé pendant au moins 2 h de façon à obtenir l'évaporation complète du solvant organique.

La quantité p de kaolinite ainsi que le volume v prélevé ont été choisis de façon à contrôler l'épaisseur de la plaque. L'épaisseur Z a été déterminée en prenant en compte la masse

volumique ρ de la kaolinite et en appliquant la formule suivante :

$$Z = \frac{m}{\rho \times S} 10^4$$

Avec : Z l'épaisseur d'argile en μm ,

ρ la masse volumique en g.cm^{-3} ,

S la surface du moule en cm^2 ,

m la masse de l'argile en solution en g.

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les épaisseurs obtenues en fonction de p et v .

| p (g) | v (mL) | Z (μm) |
|---------|----------|-----------------------|
| 6,5 | 0,5 | 250 |
| 5 | 0,5 | 200 |
| 5 | 0,25 | 100 |
| 1,25 | 0,5 | 50 |

Tableau II.2 : Epaisseur de lame en fonction de la quantité de kaolinite

Dépôt du composé organique :

Une solution méthanolique de carbaryl (12,5 mg dans 25 mL) a été préalablement préparée. Un volume de 0,5 mL de cette solution a été déposé sur la plaque de kaolinite et séché à température ambiante pendant au moins 2 h. La quantité de carbaryl est alors égale à 0,25 mg par plaque (cf figure II.11).

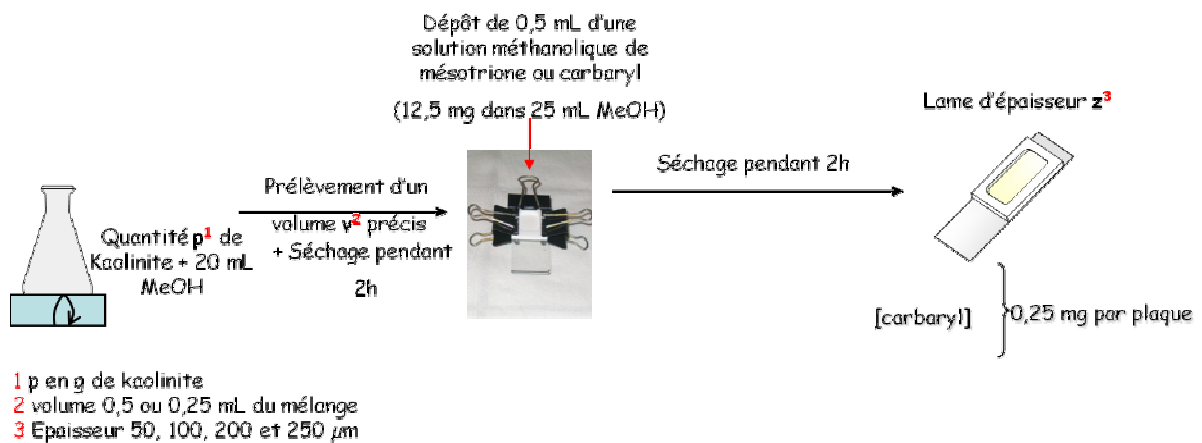


Figure II.11 : Protocole utilisé pour obtenir des couches homogènes d'argile

V.1.2 Protocole 2

Ce second protocole a été utilisé lors de l'étude du carbaryl sur tous les supports solides (supports modèles, sol brut d'Orange avec et sans matière organique et fractions de sol naturels avec et sans matière organique). Il fait intervenir une seule étape de préparation.

Dans un premier temps, 5 g d'argiles ont été mis en suspension dans 10 mL de méthanol, puis 5 mL d'une solution méthanolique de carbaryl de concentration égale à 12,5 mg/25 mL ont été ajoutés. Une étape d'évaporation complète du méthanol a été faite à température ambiante de façon à obtenir une poudre de concentration constante en carbaryl et égale à 0,5 mg par gramme de support solide.

Enfin, 300 mg de cette poudre sèche ont été prélevés et placés dans un moule en téflon d'une épaisseur égale à 1 mm afin d'obtenir une lame de poudre avec une surface la plus plane possible (cf figure II.12).

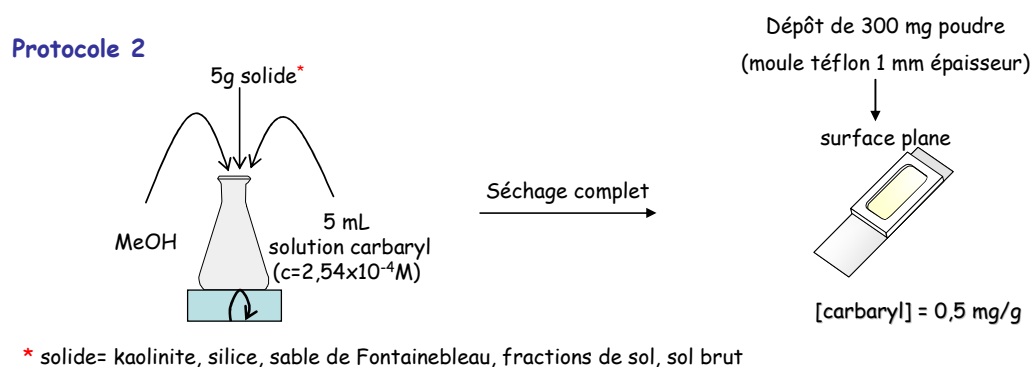


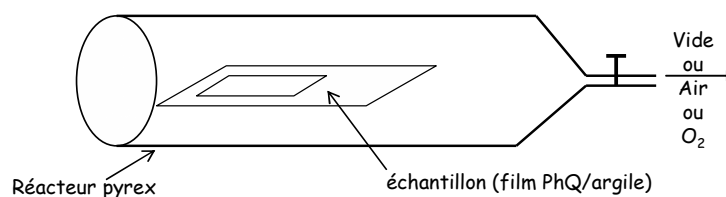
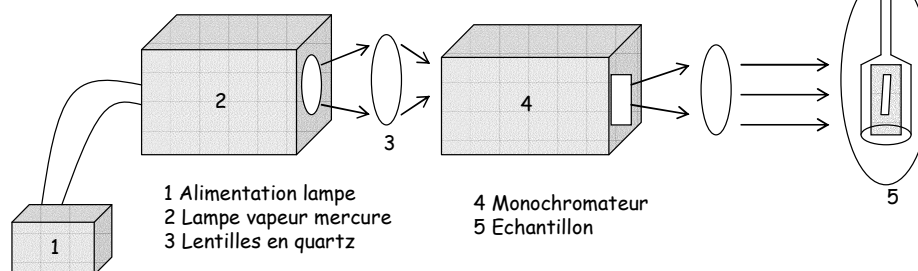
Figure II.12 : Protocole utilisé pour obtenir des lames de poudre d'une surface plane

V.2 Protocoles d'irradiation et d'extraction des composés organiques en phase solide

Deux protocoles différents ont été mis en œuvre en fonction du type d'irradiation utilisé.

V.2.1 Système 1 : films phénylbenzoquinone/kaolinite - conditions aéré, sous vide et oxygéné

Dans le but d'étudier l'effet de l'oxygène sur la dégradation de la phénylbenzoquinone (PhQ), un protocole particulier a été mis en place.

Mise en place de l'échantillon**Dispositif d'irradiation pour le PhQ****Figure II.13 : Dispositif d'irradiation pour la phénylbenzoquinone**

Les films de phénylbenzoquinone/kaolinite ont été préparés suivant le protocole 1 décrit précédemment. Ces films sont placés à l'intérieur d'un réacteur en pyrex. L'ensemble a été irradié à 365 nm (lumière monochromatique). Tout au long de l'irradiation, le réacteur est placé en position verticale (cf figure II.13). Ce dernier est maintenu ouvert pour les irradiations en condition aéré et sous vide en condition désoxygéné. En conditions oxygénées, un flux d'oxygène est maintenu tout au long de l'irradiation car le réacteur n'est pas adapté aux pressions élevées.

V.2.2 Système 2

L'ensemble des plaques préparées suivant les protocoles décrits précédemment a été irradié en Suntest à 550 W.m^{-2} et à une température fixe de 20°C . Deux plaques étaient systématiquement prélevées pour chaque temps d'irradiation. Le composé organique contenu dans la plaque est extrait sous agitation magnétique dans 4 mL de méthanol pendant 10 min. La solution a été ensuite centrifugée à l'aide d'une centrifugeuse Eppendorf Minispin pendant 12 min à $13500 \text{ tr.min}^{-1}$ et le surnageant a été injecté en HPLC.

Les rendements d'extraction obtenus pour le carbaryl et la mésotrione étaient de 80% quel que soit le support solide considéré.

Pour les échantillons analysés en LC-MS, une étape supplémentaire d'évaporation complète du surnageant et une re-dissolution dans un volume de 1,5 mL d'eau milli-Q ont été nécessaires.

VI. Méthodes et dosage

VI.1 Détermination du coefficient d'absorption molaire de composé organique à la surface des argiles

Dans le but de déterminer le coefficient d'absorption molaire de composés adsorbés, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques du milieu [2,3]. Le modèle de Kubelka-Munk permet de décrire le comportement de la lumière pénétrant dans un milieu poreux en s'appuyant sur deux paramètres : k le coefficient d'adsorption et s , le coefficient de diffusion isotropique (les deux grandeurs sont exprimées en cm^{-1}).

Grâce à ce modèle, il est possible de décrire la réflexion (R) et la transmission (T) pour des lames d'épaisseur d (cm) connaissant k et s (figure II.14) [4].

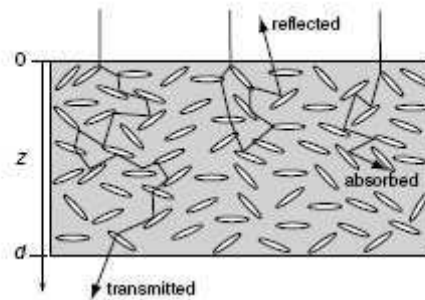


Figure II.14 : Phénomènes possibles pour un photon dans un milieu trouble : les photons peuvent être transmis (la transmission T peut être mesurée), réfléchis (la réflexion R peut être mesurée)

La réflexion de la couche augmente avec l'épaisseur, atteignant une valeur maximale appelée la réflexion infinie notée R_{∞} .

Pour une couche d'épaisseur suffisante afin d'atteindre une réflexion infinie, (la profondeur d à laquelle la valeur de la réflexion de la couche atteint 99,5% de R_{∞}), on peut alors appliquer la fonction suivante dite fonction de Kubelka Munk, $f(R_{\infty})$, explicitée comme suit :

$$f(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

Avec : $f(R_{\infty})$: fonction Kubelka-Munk

R_{∞} Réflexion infinie

k coefficient d'absorption

s coefficient de diffusion

L'absorption de lumière par les composés (i) présents dans le milieu poreux augmente l'absorption totale lumineuse dans tout le système. Ceci entraîne une diminution de la réflexion et de la transmission du milieu.

Ce changement de propriétés optiques dans le système peut être utile pour déterminer le coefficient d'absorption molaire (ϵ_i) des composés adsorbés. En effet, le coefficient d'absorption du système, $k_{\text{tot}} = k + k_i$, est donné par la somme du coefficient d'absorption du milieu, k et le coefficient d'absorption du composé i à la surface du solide dans le milieu, k_i . L'équation (1) peut être réécrite comme suit :

$$f(R_{\infty}, i) = \frac{k + k_i}{s} \quad (2)$$

Avec R_{∞}, i Réflexion du milieu dopé avec le composé i

La valeur k_i est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire $\epsilon_i(\lambda)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à la concentration adsorbée C_i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) du composé i . [5]

$$k_i = 2 \ln(10) \epsilon_i(\lambda) C_i \quad (3)$$

Le facteur 2 dans l'équation (3) est introduit car le trajet de la lumière diffuse, dans un milieu diffus, est deux fois plus long que dans un milieu non diffus [6]. La détermination de la concentration C_i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) est difficile à connaître pour les minces couches poreuses. Car la densité ρ du milieu n'est pas connue de manière précise.

Pour s'affranchir de ce problème, il est plus judicieux de normaliser la concentration de la masse du solide du matériau par rapport à sa densité : C_i^{\bullet} ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) = $C_i / \rho_{\text{masse}}$. L'équation (3) devient alors :

$$k_i^{\bullet} = 2 \ln(10) \epsilon_i(\lambda) C_i^{\bullet} \quad (4)$$

En combinant (4) et (2), on obtient une équation simple pour déterminer $\epsilon_i(\lambda)$:

$$f(R_{\infty}, i) = \frac{k^{\bullet}}{s^{\bullet}} + \frac{2 \ln(10) \epsilon_i(\lambda)}{s^{\bullet}} C_i^{\bullet} \quad (5)$$

Avec

$$s = s^{\bullet} \rho_{\text{matrice}}$$

$$k/s = k^{\bullet}/s^{\bullet}$$

Dans le tableau II.3 sont répertoriés les coefficients d'absorption (k^{\bullet}) et de diffusion (s^{\bullet}) de la kaolinite à différentes longueurs d'onde déterminés par Ciani et al. [2] ; l'ensemble de ces valeurs nous a permis d'appliquer la fonction de Kubelka-Munk au cours de ce travail de thèse.

| $\lambda(\text{nm})$ | $k^{\bullet}(\text{cm}^2.\text{g}^{-1})$ | $s^{\bullet}(\text{cm}^2.\text{g}^{-1})$ |
|----------------------|--|--|
| 275 | 986,1 | 3376,6 |
| 300 | 378,2 | 3267,3 |
| 320 | 199,4 | 3161,7 |
| 400 | 43,2 | 2634,8 |
| 430 | 28,5 | 2439,9 |
| 500 | 13,5 | 2061,4 |
| 600 | 7,1 | 1635,7 |
| 700 | 6,0 | 1318,5 |

Tableau II.3 : Coefficients d'adsorption et de diffusion de la kaolinite à différentes longueurs d'onde

En effet, si k^{\bullet} et s^{\bullet} sont connus, $\epsilon_i(\lambda)$ peut être déterminé par régression linéaire en traçant $f(R_{\infty,i})$ en fonction de C_i (figure II.15):

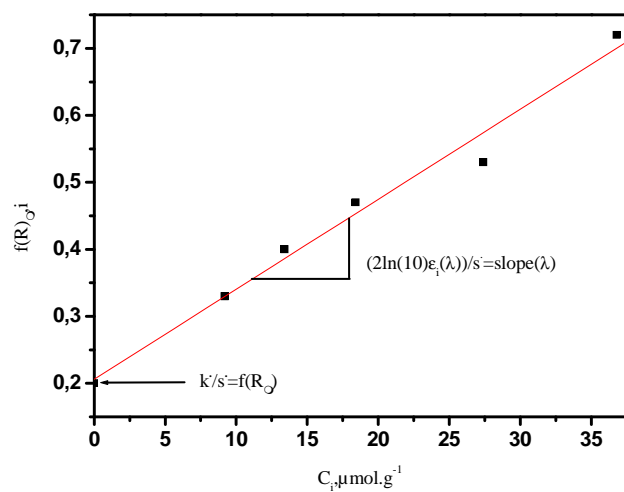


Figure II.15 : Calcul du coefficient molaire d'absorption $\epsilon_i(\lambda)$ – les points sont les mesures expérimentales et la ligne correspond à la régression linéaire (exemple du carbaryl)

Le coefficient d'absorption molaire est alors déterminé à partir de la formule suivante:

$$\varepsilon_i(\lambda) = \frac{\text{pente} \times s}{2 \ln(10)} \quad (6)$$

Et l'ordonnée à l'origine nous permet d'accéder à la valeur de $f(R_\infty)$.

VI.2 Dosage des radicaux hydroxyle par la coumarine

La coumarine est un composé peu fluorescent qui a l'avantage de réagir avec les radicaux hydroxyle (HO^\bullet) [7,8]. En solution aqueuse et en présence de radicaux HO^\bullet , la coumarine se transforme en 7-hydroxy-coumarine (composé fluorescent) selon la réaction suivante (figure II.16) :

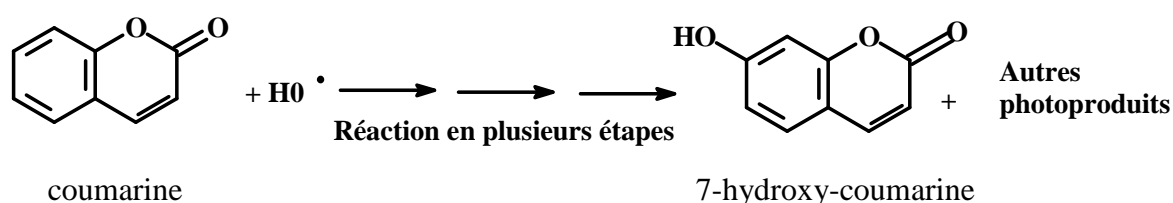


Figure II.16 : Réaction des radicaux HO^\bullet avec la coumarine [8]

La fluorescence sera ainsi proportionnelle au nombre de molécules de 7-hydroxy-coumarine formées, lui-même proportionnel au nombre de radicaux HO^\bullet pouvant réagir localement. En effet, la fluorescence des autres isomères (3-hydroxy-coumarine, 4-hydroxy-coumarine,...) est négligeable devant celle de la 7-hydroxy-coumarine [9]. Cette technique permet de détecter des teneurs en radicaux hydroxyle de l'ordre de 3×10^{-8} M pour des concentrations relativement basses en coumarine (10^{-8} M) [9].

Cette réaction va nous permettre de suivre par fluorescence la formation de radicaux HO^\bullet dans les échantillons solides en suspension dans l'eau (phase hétérogène). Les solutions ont toutes été réalisées avec une concentration de 1 g.L^{-1} en échantillon solide (kaolinite, sol brut, fractions de sols) et une concentration en coumarine de 5×10^{-4} M. 100 mL de ces solutions ont été irradiés dans une enceinte à 365 nm décrite dans la partie systèmes d'irradiation.

Chaque prélèvement réalisé pour un temps d'irradiation donné est immédiatement centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse Eppendorf Minispin pendant 12 min à $13500 \text{ tr.min}^{-1}$; la

fluorescence du surnageant est alors dosée par spectrofluorimétrie ($\lambda_{\text{exc}} = 332 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 453 \text{ nm}$).

VI.3 Dosage de l'oxygène singlet par l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique (FFA) est un composé qui est utilisé comme sonde à oxygène singlet ($^1\text{O}_2$) [10,11]. En solution aqueuse, l'alcool furfurylique se transforme majoritairement en 6-hydroxy-pyranone (6-HP) avec un rendement de 85% en présence d'oxygène singlet suivant la réaction ci-dessous (figure II.17) :

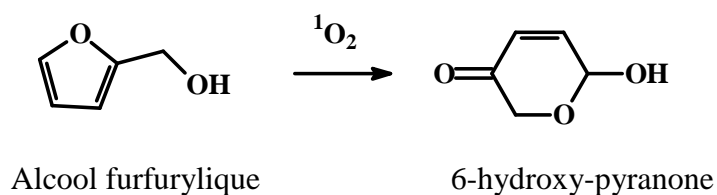


Figure II.17 : Réaction de l'oxygène singlet sur l'alcool furfurylique

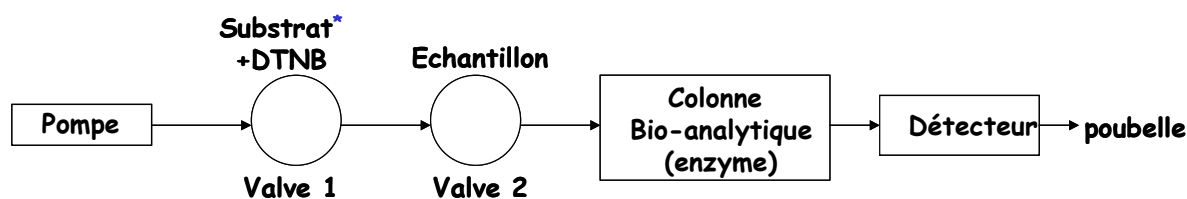
En solution aqueuse, la constante de vitesse du FFA avec l'oxygène singlet est connue et est égale à $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A l'aide de cette réaction, la formation d'oxygène singlet sera suivie en s'appuyant sur l'évolution de la concentration en 6-HP déterminée par chromatographie liquide. Le même protocole que celui utilisé pour le dosage des radicaux hydroxyle a été mis en œuvre pour réaliser le dosage de l'oxygène singlet en remplaçant la coumarine par l'alcool furfurylique. Les conditions d'analyse de 6-HP par HPLC sont décrites ci-après : colonne : $250 \times 4,6 \text{ mm}$, C₁₈, Marcherey-Nagel Nucléodur 100-5, granulométrie $5 \mu\text{m}$; éluant eau/MeOH (90/10, v/v), débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et détection UV à 219 nm .

VI.4 Dosage de l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase sur le carbaryl

Les carbamates, dont fait partie le carbaryl, sont connus pour être des inhibiteurs de l'acétylcholinestérase.

Cette inhibition a été suivie par une méthode de détection spectrométrique (Thermal Lens Spectrometry (TLS)) par injection sous flux continue (Flow Injection Analysis (FIA)). Le dispositif de l'analyse par injection sous flux continue est décrit schématiquement sur la figure II.18. Il est constitué d'un système HPLC muni d'une pompe (Shimadzu LC-10Ai, Kyoto, Japon), de 2 valves à injection (Rhéodyne modèle 9010 and 7725, Cotati, California, USA), d'une colonne bio analytique contenant l'enzyme (acétylcholinestérase) immobilisée et d'une unité de détection qui est un spectromètre optique pour l'analyse thermique.



*Acétylthiocholine

DTNB: Acide 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoïque)

Figure II.18 : Dispositif de l'analyse par injection sous flux continu

La solution tampon est pompée à travers le système à différents débits ($0,15-1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Le volume de la boucle d'injection du substrat était de $20 \mu\text{L}$ et le volume de la boucle d'injection de l'échantillon était de $200 \mu\text{L}$. Pour améliorer la sensibilité du double faisceau (configuration pompe-sonde), un spectromètre similaire à celui mis en place par Mateja Šikovec et al. [12] a été utilisé.

Le dispositif d'analyse par injection en flux continu et la détection par TLS sont décrits en figure II.19. Le laser à ion d'Argon (Ar^+) (Coherent CR4, Moorpark, CA, USA or Lexel Laser, Inc., Fremont, CA, USA, modèle M85) opérant à 457,9, 476,4 et 488 nm a été utilisé comme source d'excitation. Un chopper mécanique à vitesse variable (Scientific Instrument, Inc. Modèle 300 ou Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA, modèle 540) permet de moduler le faisceau de pompage du laser d'argon à une fréquence de 16 Hz.

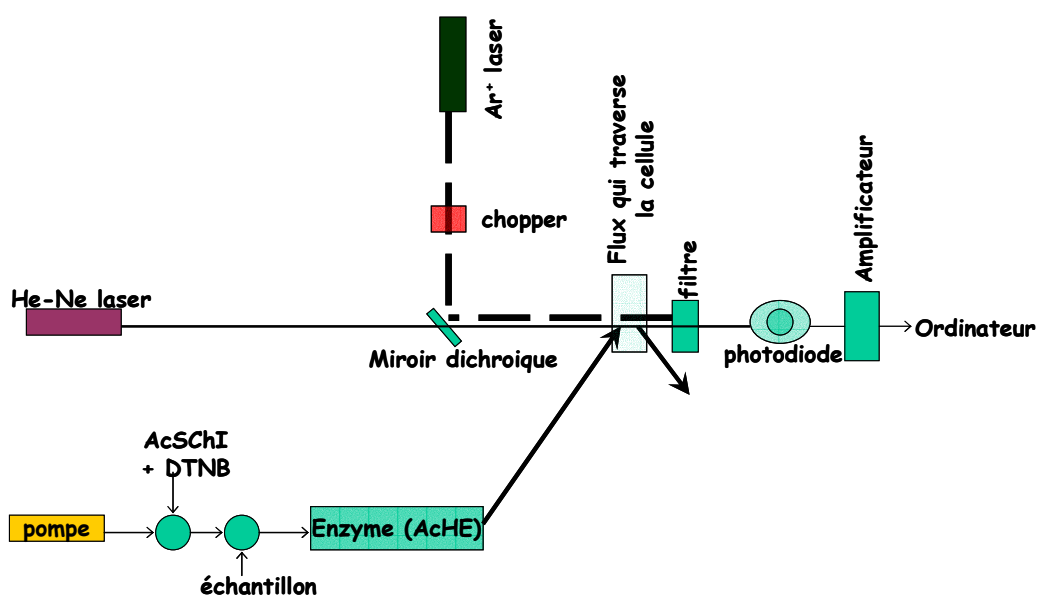


Figure II.19 : Dispositif expérimental avec détection TLS

Un laser hélium-néon (He-Ne) (Uniphase 1103 P ou Melles Grito Photonic

Components, Irvine, CA, USA, modèle 05-LHP-153) a été utilisé pour fournir le faisceau sonde. La propagation colinéaire de la pompe et du faisceau de la sonde a été obtenue grâce à un miroir dichroïque. La fluctuation de l'intensité du faisceau de la sonde a été mesurée grâce à une photodiode en silicone (Laser Components OSD 5-E ou Thorlab Inc., Newton, NJ, USA, modèle 201/5797227) placé derrière un filtre rouge et une fente. La photodiode est connectée à un amplificateur qui est relié à un ordinateur pour le traitement des données.

Détermination de l'activité enzymatique

Pour déterminer l'activité enzymatique, un test d'inhibition a été réalisé ; ce test comprend les trois étapes décrites sur la figure II.20 :

- détermination de l'activité initiale de l'enzyme dans la colonne bioanalytique (a_0) par 3 injections consécutives du substrat (S_1, S_2, S_3),
- injection de l'échantillon contenant le pesticide (SP),
- détermination finale de l'activité enzymatique (a_r) par l'injection du substrat (S_r) et calcul du reste de l'activité de l'enzyme (A) suivant la formule suivante :

$$A = \frac{a_r}{a_0}, \text{ où } a_0 = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3}$$

Les temps arbitraires des injections du substrat (S_1, S_2, S_3) et de l'échantillon (SP), et la détermination de l'intensité du signal (a_1, a_2, a_3) correspondant à l'activité de l'enzyme sont indiqués sur la figure II.20.

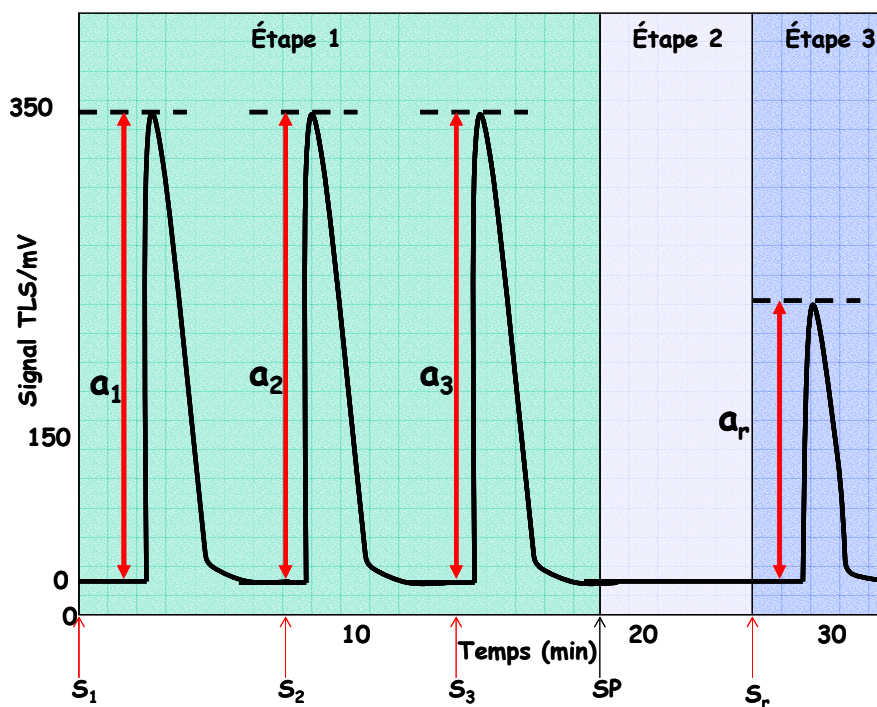


Figure II.20 : Evolution du signal en TLS durant les 3 étapes pour la détermination de l'activité enzymatique

Après l'inhibition complète ou partielle de l'enzyme, l'enzyme immobilisée doit être réactivée en injectant de la (2E)-2-nitrosométhylène-1H-pyridine [13]. A partir des résultats sur l'activité résiduelle de l'enzyme, les inhibitions (I) causées par l'injection de l'échantillon ont été calculés comme suit :

$$I = 1 - A$$

Avec : *I* Inhibition

A : activité de l'enzyme

Références Bibliographiques

[1] **Photochemistry**

Editor John Wiley & Sons, 1st edition, 1966

Calvert J.G., Pitts J.J.N

[2] **Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media**

Chemosphere, Volume 61, Issue 10, December 2005, Pages 1410-1418

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R. P.

[3] **Light penetration in soil and particulate minerals**

European Journal of Soil Science , Volume 56 Issue 5, 2005, Pages 561 - 574

Ciani A., Goss K.-U., Schwarzenbach R. P.

[4] **Photodegradation of Organic Compounds Adsorbed in Porous Mineral Layers: Determination of Quantum Yields**

Environmental Science and Technology, Volume 39, Issue 17, 2005, Pages 6712-6720

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R. P.

[5] **Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared Spectroscopy of Nondiluted Powders**

Applied Spectroscopy, Volume 46, Issue 12, 1992, Pages 1874–1886

Boroumand.F., Moser J.E., Van der Bergh H.

[6] **New contributions to the optics of intensity light-scattering materials. Part I**

Journal of the Optical Society America, Volume 48, 1948, Pages 448–487+errata on page 1067

Kubelka P.

[7] **Radiolysis of confined water: Production and reactivity of hydroxyl radicals**

Angewandte Chemie International Edition, Volume 44, Issue 1, 2004, Pages 110-112

Foley S., Rotureau P., Pin S., Baldacchino G., Renault J.P., Mialocq J.C.

[8] **Fluorescence detection of hydroxyl radicals**

Radiation Physics and Chemistry, Volume 75, Issue 4, April 2006, Pages 473-478

Newton G.L., Milligan J.R.

[9] The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography

Radiation Physics and Chemistry, Volume 72, Issues 2-3, February 2005, Pages 119-124

Louit G., Foley S., Cabillic J., Coffigny H., Taran F., Valleix A., Renault J. P., Pin S.

[10] Singlet oxygen in surface waters — Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent

Chemosphere, Volume 13, Issues 5-6, 1984, Pages 631-640

Haag W.R., Hoigne J., Gassman E., Braun A.M.

[11] Inhibition of humic substances mediated photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states

Environmental Science and Technology, Volume 41, Issue 17, 2007 Pages 6066-6073

Halladja S., Ter Halle A., Aguer J.P., Boulkamh. A., Richard C.

[12] On-line thermal lens spectrometric detection of Cr(III) and Cr(VI) after separation by ion chromatography

Journal of Chromatography A, Volume 706, Issues 1-2, 7 July 1995, Pages 121-126

Šikovec M.,Novič M., Hudnik V., Franko M.

[13] Testing, performance validation and quality assurance/quality control of field-portable instrumentation

Trends in Analytical Chemistry, Volume 13, Issue 7, 1994, Pages 294-299

Koglin E.EN., Williams L.R

Chapitre III

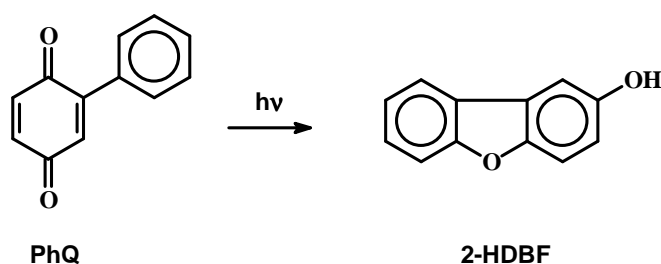
PHOTOTRANSFORMATION DE LA PHENYLBENZOQUINONE (PhQ) A LA SURFACE DES ARGILES

“Light thinks it travels faster than anything but it is wrong. No matter how fast light travels, it finds the darkness has always got there first, and is waiting for it” Terry Pratchett

III) Phototransformation de la phénylbenzoquinone (PhQ) à la surface des argiles

I. Rappels des principaux résultats obtenus en solution

L'étude du comportement photochimique de la phénylbenzoquinone (PhQ) a été appréhendée selon différentes approches : sous irradiation continue et en photolyse laser [1-3]. L'irradiation continue de la PhQ à des longueurs d'onde supérieures à 254 nm conduit à une transformation quantitative en un produit, le 2-hydroxydibenzofuranne (2-HDBF) et ceci dans différentes conditions expérimentales : solution aqueuse, solvant organique, pH....



Comme représenté sur la figure III.1, l'évolution du spectre d'absorption UV-visible, montre la diminution de la bande la PhQ ($\lambda_{\max} = 365$ nm) avec la formation simultanée de 2-HDBF. Ce dernier présente un spectre d'absorption très caractéristique (épaulement à 316 nm, $\lambda_{\max} = 289$ nm, $\lambda_{\max} = 252$ nm). La présence de plusieurs points isobestiques, bien identifiés, est en faveur d'une photoréaction sélective.

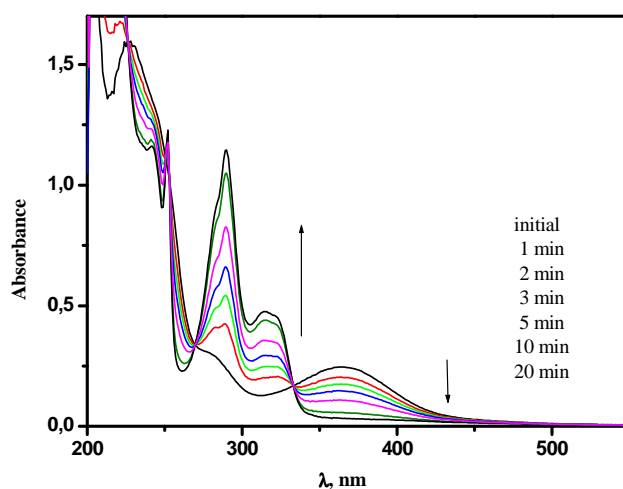


Figure III.1 : Evolution du spectre d'adsorption d'une solution aqueuse aérée de phénylbenzoquinone ($1,2 \times 10^{-4} M$) irradiée à 365 nm

Le rendement quantique de phototransformation (disparition de PhQ et formation de 2-HDBF) dépend fortement de la concentration d'oxygène dissout dans le milieu. Il augmente nettement lorsque la concentration d'oxygène diminue. En solution aqueuse, il est évalué à 0,36 en milieu désoxygéné et à 0,07 en solution saturée en oxygène. Cette réaction de photocyclisation est indépendante du pH et de la longueur d'onde d'irradiation mais elle est fortement inhibée par les ions chlorure ou bromure.

L'étude par photolyse laser montre clairement l'implication de l'état excité triplet dont la durée de vie est évaluée à 2 μ s, dans nos conditions expérimentales. Le point le plus marquant de ces études, est que la photoréactivité dépend fortement de la nature du solvant. Elle est très faible, voire inexistante, dans les solvants apolaires tels que le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et le trifluoro trichloroéthane (3FC-CCl_3) et très efficace dans les solvants polaires tels que l'eau, le méthanol, l'acide acétique... En milieu désoxygéné, le rendement quantique a été évalué à 0,68 dans le méthanol et 0,89 dans l'acide acétique.

Les études en photolyse laser dans différents solvants ont permis de mettre en évidence la formation d'une espèce intermédiaire, X (probablement zwitterionique ou biradicalaire), issue de l'état excité triplet. En présence d'un solvant non polaire, aucune possibilité de transfert d'un proton permettant une réouverture du cycle, ne peut être envisagée. L'intermédiaire X évolue vers la formation du composé de départ, la phénylbenzoquinone. La présence d'un milieu polaire et protique va favoriser le transfert d'un proton et permettre ainsi la formation du 2-hydroxydibenzofuranne. Le processus de cyclisation peut être résumé sur le schéma mécanistique suivant (figure III.2).

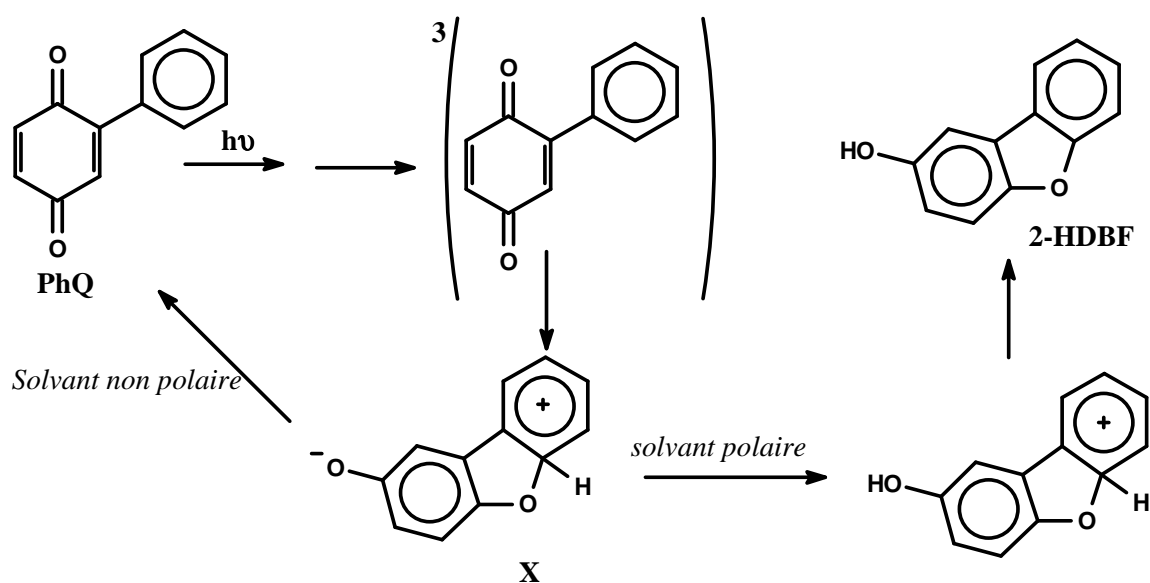


Figure III.2 : Mécanisme de la photocyclisation de la phénylbenzoquinone en solution [1,3]

II. Propriétés spectroscopiques de la phénylbenzoquinone à la surface des argiles

Avant d'entreprendre l'étude du comportement photochimique de la phénylbenzoquinone déposée à la surface de la kaolinite, nous avons étudié ses propriétés spectroscopiques en utilisant la technique de la réflexion diffuse. Le spectre de réflexion obtenu pour différentes concentrations de phénylbenzoquinone, déposée à la surface de la kaolinite dans le domaine $0,97 \mu\text{mol.g}^{-1}$ – $23,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$, ainsi que celui de la kaolinite seule sont présentés sur la figure III.3. Dans tous les cas, les films préparés sont d'une épaisseur constante d'environ $200 \mu\text{m}$. Etant donné le mode de préparation utilisé (voir partie expérimentale), il est très important de noter que dans nos conditions de travail, une homogénéité des mélanges est assurée, à la fois en profondeur et en surface. En effet, l'analyse des spectres sur l'ensemble de la surface de l'échantillon montre que le pourcentage de réflexion varie d'environ 7%. Les concentrations les plus importantes sont situées sur les bords du film.

En analysant la figure III.3, la comparaison du spectre de réflexion de la kaolinite seule à celui du mélange phénylbenzoquinone/kaolinite montre une nette diminution du pourcentage de la lumière réfléchié dans le domaine 230–700 nm. Par comparaison avec le spectre donné sur la figure III.4, cette diminution du pourcentage de réflexion traduit l'absorption importante de la phénylbenzoquinone dans ce domaine.

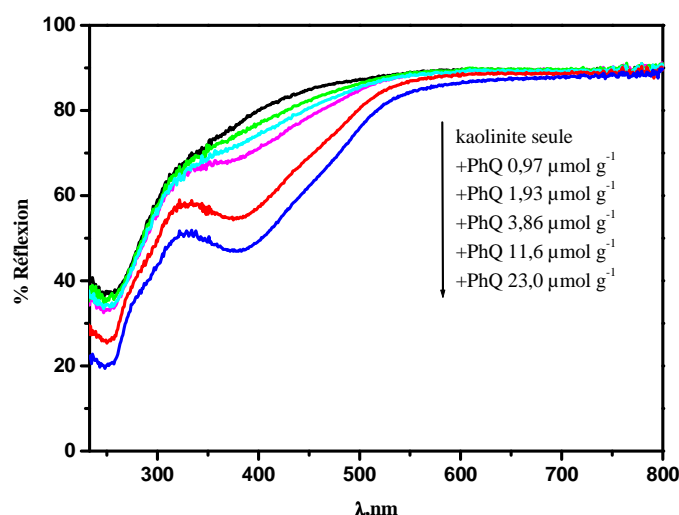


Figure III.3 : Spectre de réflexion diffuse de la kaolinite et de plusieurs mélanges phénylbenzoquinone/kaolinite : domaine de concentration $0,97 \mu\text{mol.g}^{-1}$ - $23,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$, épaisseur= $200 \mu\text{m}$

La fraction de lumière absorbée par la phénylbenzoquinone peut être estimée par la différence entre le spectre de la kaolinite et celui du mélange kaolinite/substrat. Le résultat présenté sur la figure III.4a montre la présence d'une bande d'absorption avec un maximum à 394 nm comparable à celle observée en solution aqueuse et qui a vraisemblablement comme origine une transition de type $n-\pi^*$. Il est très important de noter que cette bande d'absorption est déplacée dans le rouge lorsque la phénylbenzoquinone est déposée sur la kaolinite. Cet effet bathochrome reflète très probablement la présence d'interactions non négligeables entre le substrat et le support argileux. L'analyse fine du spectre obtenu montre, en plus du déplacement, que la bande est plus large et présente des épaulements à différentes longueurs d'onde. Ceci est en accord avec la présence de la phénylbenzoquinone à la surface et également son insertion dans différents sites de la kaolinite. La figure III.4b montre que les modifications du spectre, élargissement et déplacement, sont identiques lorsque la concentration du substrat augmente dans le domaine de concentrations : $0,97 \mu\text{mol.g}^{-1} - 23,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

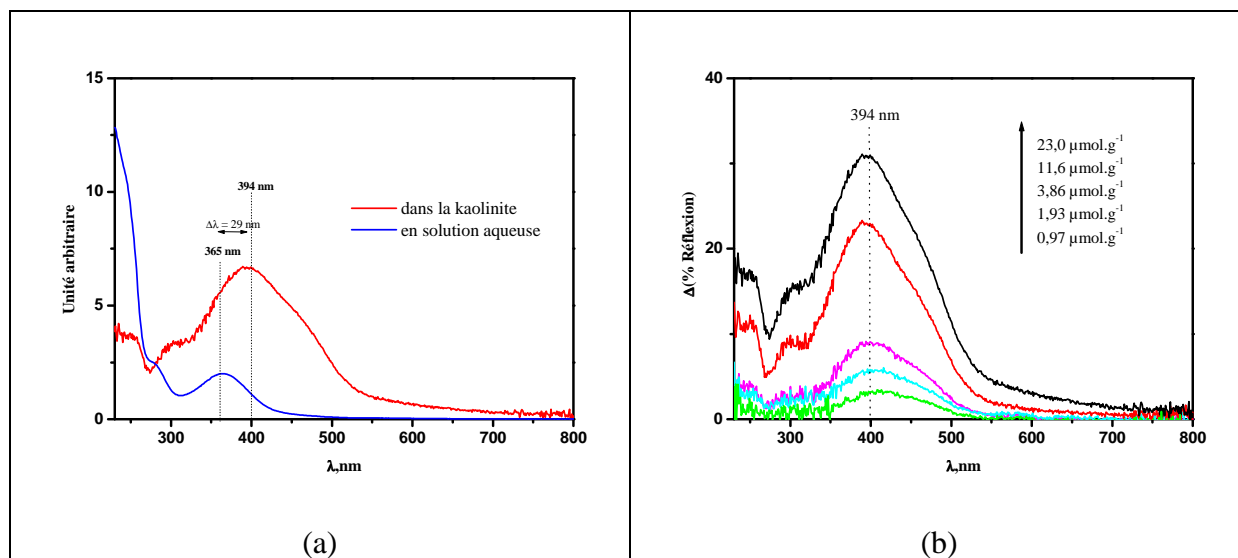


Figure III.4 : (a) Comparaison du spectre de la phénylbenzoquinone au sein de la kaolinite et en solution aqueuse-(b) Evolution de la différence de réflexion en fonction de la quantité déposée de phénylbenzoquinone

Les changements observés sur le spectre de réflexion-diffuse peuvent être judicieusement utilisés pour déterminer le coefficient d'absorption molaire de la phénylbenzoquinone au sein de la kaolinite selon la méthode proposée par Ciani et al. [4]. Cette méthode, valable pour des films d'épaisseurs importantes ($> 150 \mu\text{m}$) est basée sur le modèle de Kubelka-Munk. Dans nos conditions expérimentales, la fonction de Kubelka-Munk définie par $f(R_{\infty,i})$ [4-7] (voir partie expérimentale) s'écrit :

$$f(R_{\infty,i}) = \frac{k}{s} + \frac{2 \rho \ln(10) \varepsilon_{i(\lambda)}}{s} C_i \quad \text{équation 1}$$

où

k et s représentent respectivement le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion de la kaolinite à la longueur d'onde de mesure par gramme de kaolinite. Le rapport k/s qui représente l'ordonnée à l'origine est donc une valeur propre à l'argile utilisée.

$\varepsilon_{i(\lambda)}$ représente le coefficient d'absorption molaire de la phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite à une longueur d'onde donnée.

ρ représente la densité de la kaolinite ($1,8 \text{ g.cm}^{-3}$) [5].

C_i est la concentration de la phénylbenzoquinone en mol. g^{-1} .

La fonction de Kubelka Munk $f(R_{\infty,i})$ est la réflexion infinie à une longueur d'onde donnée et pour une molécule organique i déposée sur un substrat solide. A partir des données de la figure III.3, nous pouvons dresser le tableau III.1 suivant :

| $C_i \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ | $R_{\infty,i} (394 \text{ nm})$ | $f(R_{\infty,i}) (394 \text{ nm})$ |
|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 0 | //////////////// | 0,0164 (valeur calculée) |
| 0,970 | 0,75 | 0,0417 |
| 1,93 | 0,72 | 0,0544 |
| 3,86 | 0,69 | 0,0696 |
| 11,6 | 0,54 | 0,196 |
| 23,0 | 0,47 | 0,299 |

Tableau III.1 : La fonction de Kubelka Munk à 394 nm calculée en fonction de la concentration de la phénylbenzoquinone déposée sur kaolinite - Epaisseur= 20 μm

NB : la valeur correspondante à C_i égale à 0 a été calculée connaissant les valeurs de k et s pour la kaolinite

Il est à noter que la valeur de la fonction de Kubelka-Munk à concentration nulle (égale à k/s) a pu être calculée en utilisant la constante de diffusion et la constante d'absorption à 394 nm de la kaolinite données dans la littérature ($k= 43,2 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ et $s= 2634 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) [8]. Le tracé

$f(R_{\infty,i})$ en fonction de la concentration de la phénylbenzoquinone est représenté sur la figure III.5. Il est parfaitement linéaire dans le domaine de concentration $0,965 - 23,2 \mu\text{mol.g}^{-1}$ démontrant la validité de l'équation 1 présentée ci-dessus.

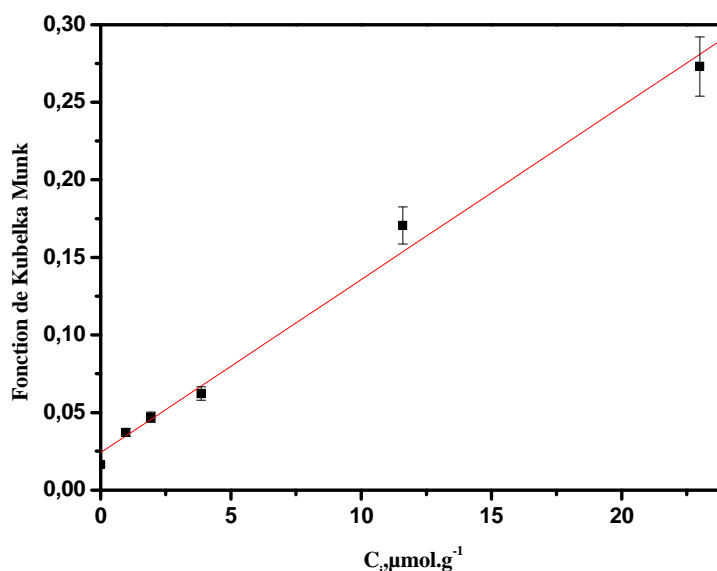


Figure III.5 : Tracé de la fonction de Kubelka Munk $f(R_{\infty,i})$ en fonction de la quantité de phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite. Epaisseur = $200 \mu\text{m}$

Dans nos conditions expérimentales, l'ordonnée à l'origine obtenue est de 0,022 en assez bon accord avec la valeur déterminée par calcul (0,016). Le coefficient d'absorption molaire peut être ainsi déterminé à partir de la pente du tracé ($2 \rho \ln(10) \epsilon_{(394\text{nm})} / s$). Il a été évalué à $\epsilon_{394} = 6,7 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur est environ trois fois plus élevée que celle obtenue en solution aqueuse, $\epsilon_{365} = 2,0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ [1]. Cet effet hyperchrome, observé pour l'ensemble du spectre d'absorption (260 nm - 800 nm) traduit probablement l'existence d'une interaction non négligeable entre la kaolinite et la phénylbenzoquinone en parfait accord avec l'effet bathochrome discuté ci-dessus. Les deux effets permettent une meilleure absorption de la lumière à $\lambda > 300 \text{ nm}$ et donc de la lumière solaire. Si cet effet devait se généraliser pour les polluants organiques déposés sur les sols, les transformations par excitation directe du polluant deviendraient très importantes. L'absorption de la lumière solaire sera alors améliorée à cause de l'effet hyperchrome (augmentation du coefficient d'absorption molaire) et l'effet bathochrome (déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde).

III. Phototransformation de la phénylbenzoquinone à la surface de la kaolinite en poudre

Dans le but d'étudier la photodégradation de la phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite, un mélange kaolinite/PhQ ($4,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$) a été préparé. Sous forme de poudre homogène, 30 mg de ce mélange ont été déposés au fond d'un cristalliseur de 2,5 cm de diamètre dans le but d'étaler le mélange et de former une couche fine. L'irradiation a été entreprise simultanément pour plusieurs cristalliseurs, sous une lumière polychromatique fournie par un Suntest ($\lambda > 295 \text{ nm}$). Le suivi de la dégradation a été effectué par extraction au méthanol et analyse par chromatographie liquide pour des durées d'irradiation données. Les résultats de l'étude sont représentés sur la figure III.6.

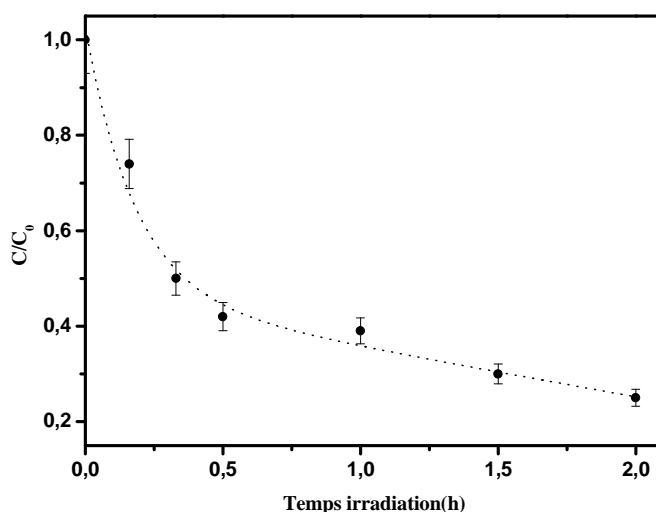


Figure III.6 : Evolution de la conversion de la phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite en fonction du temps d'irradiation.

Concentration = $4,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$, 30 mg de mélange déposée dans un cristalliseur (épaisseur d'environ 1 mm)

Le tracé de l'évolution de la conversion de la phénylbenzoquinone en fonction du temps d'irradiation montre que la dégradation se déroule selon un profil cinétique à deux étapes :

- une première étape rapide permettant une conversion d'environ 50 % au bout de 25 min d'irradiation. La constante de vitesse est évaluée à $1,79 \text{ h}^{-1}$.
- une seconde étape beaucoup plus lente permettant une conversion d'environ 25 % après environ 2 h d'irradiation. La constante de vitesse est évaluée à $0,31 \text{ h}^{-1}$.

Si nous considérons la difficulté de la pénétration de la lumière dans un milieu comme la kaolinite, la première étape est probablement due à l'irradiation directe de la phénylbenzoquinone déposée sur la partie supérieure et qui est accessible au faisceau d'irradiation. A la suite de cette disparition, un gradient de concentration intervient et induit donc la mise en place d'un processus de diffusion de PhQ. La seconde étape est ainsi due à la disparition photochimique de la phénylbenzoquinone ayant migrée de la partie non illuminée vers la partie irradiée (figure III.7). Sachant que l'irradiation a été maintenue durant toute l'expérience, la vitesse correspondant à cette seconde étape est donc dépendante de la vitesse de migration (vitesse de diffusion) et de la vitesse de photolyse [9]. Elle est donc dépendante du milieu d'irradiation et du rendement quantique de phototransformation du substrat :

$$\text{Vitesse de transformation} = \text{vitesse de diffusion} + \text{vitesse de photolyse}$$

Ce processus est représenté de manière simplifiée sur le schéma suivant :

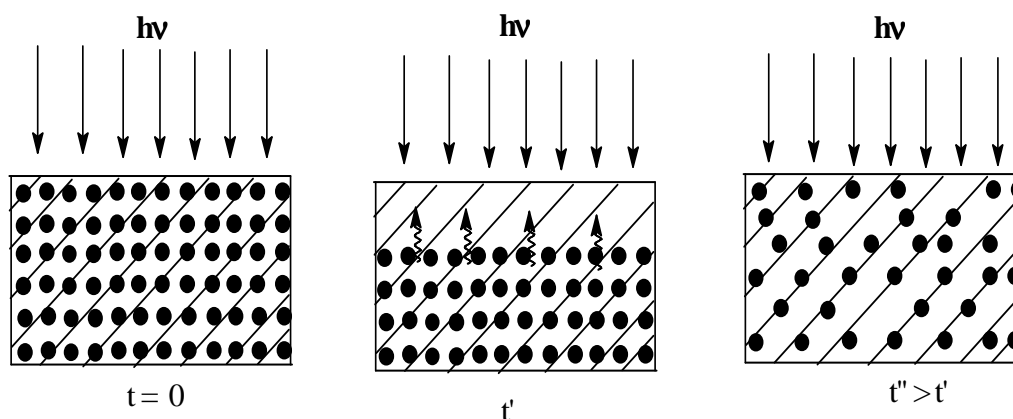
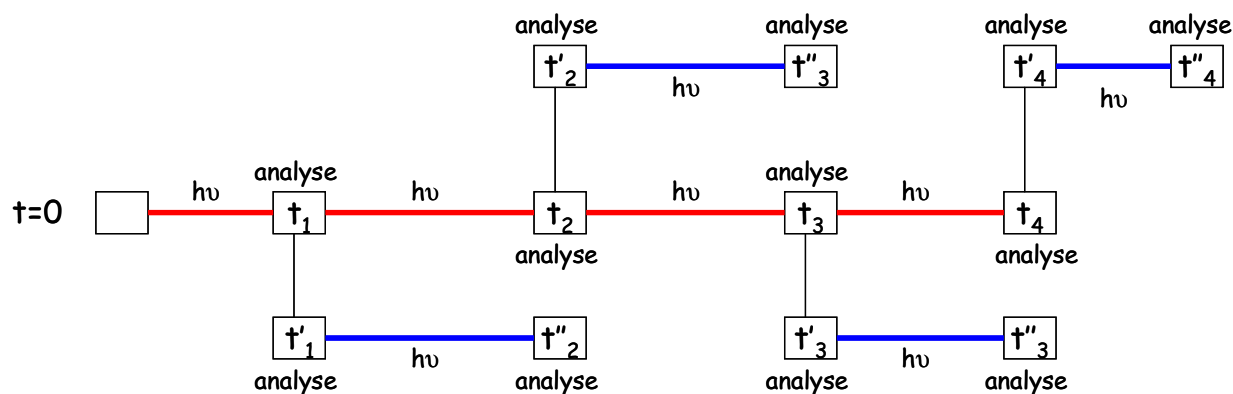


Figure III.7 : Evolution de la quantité de la phénylbenzoquinone en fonction du temps d'irradiation

↗ Symbolise le processus de migration

Dans le but d'examiner l'importance de ce phénomène de diffusion (migration) pendant la durée d'irradiation, une autre série d'expérience a été réalisée. Lors de cette étude, les échantillons sont placés à l'obscurité pendant environ 1 h entre chaque durée d'irradiation pour permettre la diffusion de la PhQ vers la surface de la kaolinite. Le protocole suivant a été adopté pour ce type d'expérience.



$$t'_i = t_i \text{ irradiation} + 1 \text{ heure à l'abri de la lumière}$$

$$t''_i = t'_{i-1} + (t_i - t_{i-1}) \text{ irradiation}$$

Il est à noter qu'au cours de cette expérience aucune variation significative de la concentration de la phénylbenzoquinone n'est observée par comparaison des échantillons aux temps t_i et aux temps t'_i . La disparition de PhQ n'est effective que sous irradiation. Dans tous les cas l'analyse des solutions a été effectuée par chromatographie liquide.

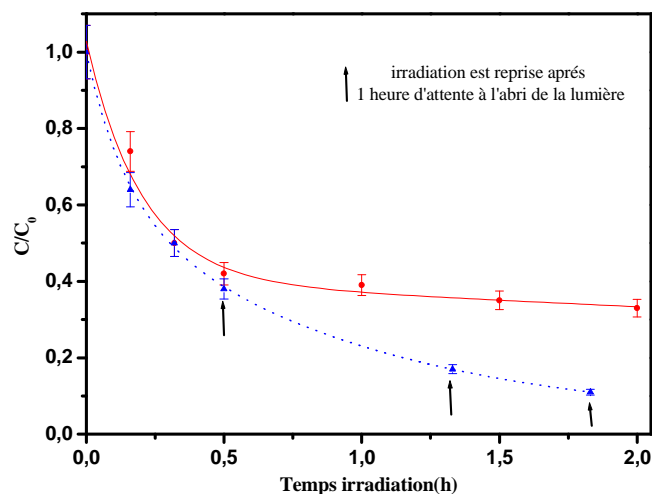


Figure III.8 : Comparaison de l'évolution du pourcentage de conversion de la phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite en fonction du temps d'irradiation avec (...) et sans (—) attente à l'abri de la lumière. Concentration= $4,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$, 30 mg de mélange déposée dans un cristalliseur (épaisseur d'environ 1 mm)

La figure III.8 présente les résultats des analyses obtenues aux temps t'_i et aux temps t''_i (avec et sans temps d'attente). Après environ 50% de conversion, la transformation de la phénylbenzoquinone est systématiquement plus importante lorsqu'un temps d'attente est appliqué aux solutions irradiées. Ce résultat traduit une migration de la PhQ des zones non éclairées vers les zones éclairées. Dans nos conditions expérimentales, la vitesse de migration

de la PhQ dans la kaolinite est non négligeable.

Afin de réaliser des études quantitatives et reproductibles avec des épaisseurs beaucoup plus précises et surtout bien plus faibles, nous avons décidé de travailler avec des films de kaolinite imprégnés de PhQ (voir partie expérimentale). Contrairement aux études en poudre, le contrôle de l'épaisseur est plus facile pour les films.

IV. Comportement photochimique de la PhQ déposée dans des films de kaolinite

IV.1 Cinétique de disparition : effet de l'épaisseur du film

Dans le but de contrôler plus précisément le processus photochimique mis en jeu, la transformation de la phénylbenzoquinone déposée sur des films de kaolinite a été étudiée en utilisant une lumière monochromatique. La longueur d'onde de 365 nm a été choisie car elle permet une irradiation sélective de la PhQ tout au long de l'irradiation.

L'irradiation à 365 nm de la phénylbenzoquinone déposée dans un film de kaolinite d'épaisseur 28 μm à la concentration de 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ conduit à une disparition efficace de PhQ. La disparition est totale au bout de 600 min d'irradiation (figure III.9). La disparition suit une cinétique de premier ordre apparent. La constante de vitesse observée a été évaluée à 0,44 h^{-1} . Lorsqu'une épaisseur d'environ 54 μm est utilisée, la conversion ne représente que 60 % pour 600 min d'irradiation. Le profil cinétique à deux étapes, se rapproche de celui observé dans la figure III.8.

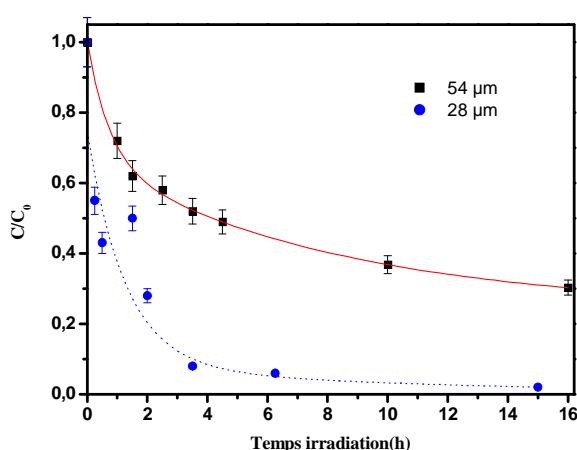


Figure III.9 : Evolution du pourcentage de conversion de la phénylbenzoquinone déposée sur des films de la kaolinite d'épaisseur différentes en fonction du temps d'irradiation. Concentration : 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Irradiation à 365 nm

Pour une épaisseur de 54 μm , la première étape est due à la disparition de la phénylbenzoquinone de surface. Elle suit une cinétique de premier ordre avec une constante de vitesse observée de $0,23 \text{ h}^{-1}$. La vitesse de la seconde étape est affectée par le processus de diffusion décrit précédemment. Un tel processus est donc non négligeable pour des épaisseurs importantes. A ce stade de l'étude, il est important de noter que même la constante de vitesse observée pour la première étape de la cinétique pourrait être fortement affectée par la diffusion de la phénylbenzoquinone au sein de la kaolinite. Dans le but d'explorer de manière plus précise cette influence, nous avons entrepris une étude en fonction de l'épaisseur du film dans le domaine $Z = 15 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$. Pour $Z < 15 \mu\text{m}$, le film obtenu est non homogène. Les valeurs des constantes de vitesse k_z et du produit $k_z \times Z$ sont rassemblées dans le tableau III.2.

| <i>Epaisseur Z</i> μm | k_z h^{-1} | $Z \times k_z$ $\mu\text{m.h}^{-1}$ |
|-------------------------------------|--------------------------|--|
| 15 | 0,84 | 12,6 |
| 20 | 0,55 | 11,0 |
| 28 | 0,44 | 12,3 |
| 54 | 0,23 | 12,4 |
| 70 | 0,18 | 12,6 |
| 120 | 0,084 | 10,0 |
| 150 | 0,036 | 5,4 |
| 200 | 0,018 | 3,6 |

Tableau III.2 : Evolution de la constante de vitesse observée, k_z et du produit $Z \times k_z$ pour la première étape en fonction de l'épaisseur. Concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$

En accord avec les résultats présentés précédemment, les constantes de vitesse diminuent fortement lorsque l'épaisseur augmente. Cependant, les valeurs indiquées dans le tableau montrent clairement la présence de deux domaines d'études :

- 15 μm – 70 μm : dans ce domaine d'épaisseur, le produit $k_z \times Z$ est constant démontrant que la constante de vitesse observée est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film. Aux erreurs expérimentales près, le tracé $k_z = f(1/Z)$ est linéaire sur le domaine d'épaisseur considéré (figure III.10). Comme le montre le tableau III.2, le produit $k_z \times Z$ est égal à une constante évaluée à environ 12,0 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Seul le processus de pénétration de la lumière semble gouverner la vitesse de disparition de la phénylbenzoquinone. Le phénomène de diffusion du composé semble être très rapide dans ce domaine d'épaisseur par rapport à la vitesse de photolyse.

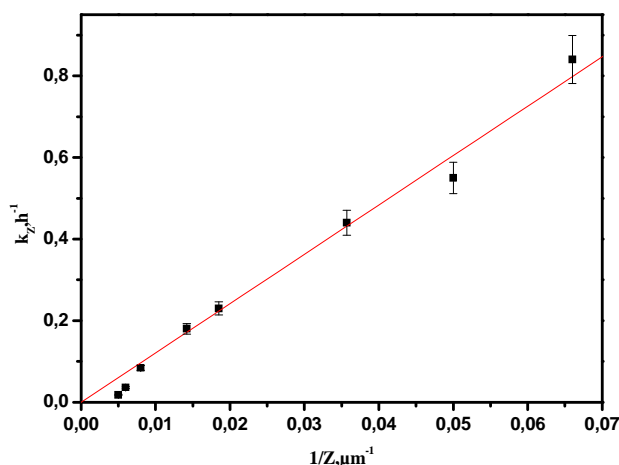


Figure III.10 : Evolution de la constante de vitesse de première ordre de $1/Z$. Concentration = 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

- Domaine $> 70 \mu\text{m}$: dans ce domaine, la constante de vitesse observée, k_z , ainsi que le produit $k_z \times Z$ diminuent rapidement lorsque l'épaisseur augmente. Le processus de diffusion de la PhQ apparaît être lent par rapport à la réaction de photolyse. La vitesse de dégradation est donc fonction des deux processus : photolyse et diffusion de la PhQ.

La figure III.11, qui représente $k_z \times Z$ en fonction de Z , montre clairement les deux domaines d'études. Comme le montre le tracé, pour s'affranchir du processus de diffusion de la PhQ au sein de la kaolinite dans le cadre de notre étude, il est donc fort nécessaire de travailler avec des épaisseurs inférieures à 70 μm .

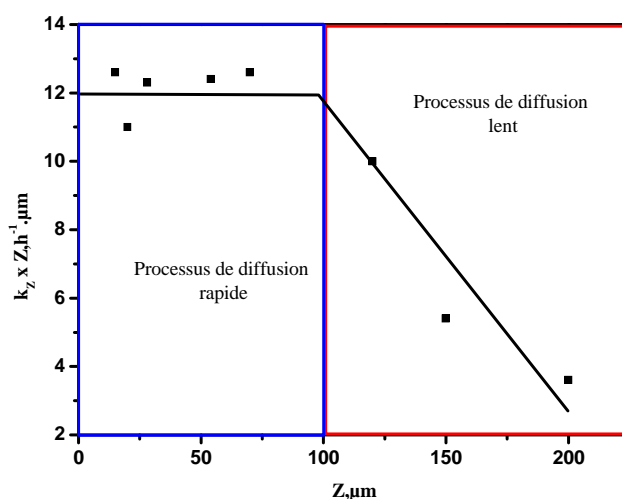


Figure III.11 : Effet de l'épaisseur du film de kaolinite sur le produit $k_z \times Z$. Concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

Lorsque le processus de diffusion est très rapide ($Z < 70 \mu\text{m}$), la constante de vitesse observée, k_z , peut être reliée à la constante de vitesse à la surface de l'argile par la relation suivante [9]:

$$k_z \times Z = 1,443 \times Z_{0,5} \times k_0$$

où

k_z représente la constante de vitesse de premier ordre observée pour la réaction photochimique pour une épaisseur donnée Z .

k_0 représente la constante de vitesse de premier ordre du processus photochimique à la surface de l'argile

$Z_{0,5}$ représente la profondeur pour laquelle le faisceau lumineux incident est diminué d'un facteur deux. Dans le cas de la kaolinite cette valeur est estimée à $6,0 \mu\text{m}$ [8,9].

Dans le cas où la phénylbenzoquinone est déposée sur la kaolinite, la constante de vitesse de premier ordre à la surface de l'argile, k_0 , est estimée à $1,38 \text{ h}^{-1}$. Des expériences similaires ont été effectuées avec les argiles bentonite et montmorillonite. Les constantes de vitesses de premier ordre à la surface ont été évaluées respectivement à $1,26 \text{ h}^{-1}$ et $1,08 \text{ h}^{-1}$ démontrant une légère dépendance du processus de dégradation pour le support solide. Cette différence peut être due à la fois aux interactions qui sont différentes d'un support à un autre mais également à l'absorption d'une partie de la lumière incidente à la longueur d'onde d'excitation qui dépend du support.

IV.2 Cinétique de formation du photoproduit : 2-hydroxydibenzofuranne

Dans le but d'élucider la nature des photoproduits formés, nous avons utilisé la spectroscopie par réflexion diffuse et la chromatographie liquide. Dans le premier cas l'irradiation à 365 nm a été entreprise sur un film de phénylbenzoquinone et de kaolinite ($10,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$) de $70 \mu\text{m}$ et les spectres ont été enregistrés à des intervalles de temps de 120, 240 et 500 min (figure III.12a). Aucune évolution de la réflexion n'est observée lorsque les films sont conservés à l'abri de la lumière.

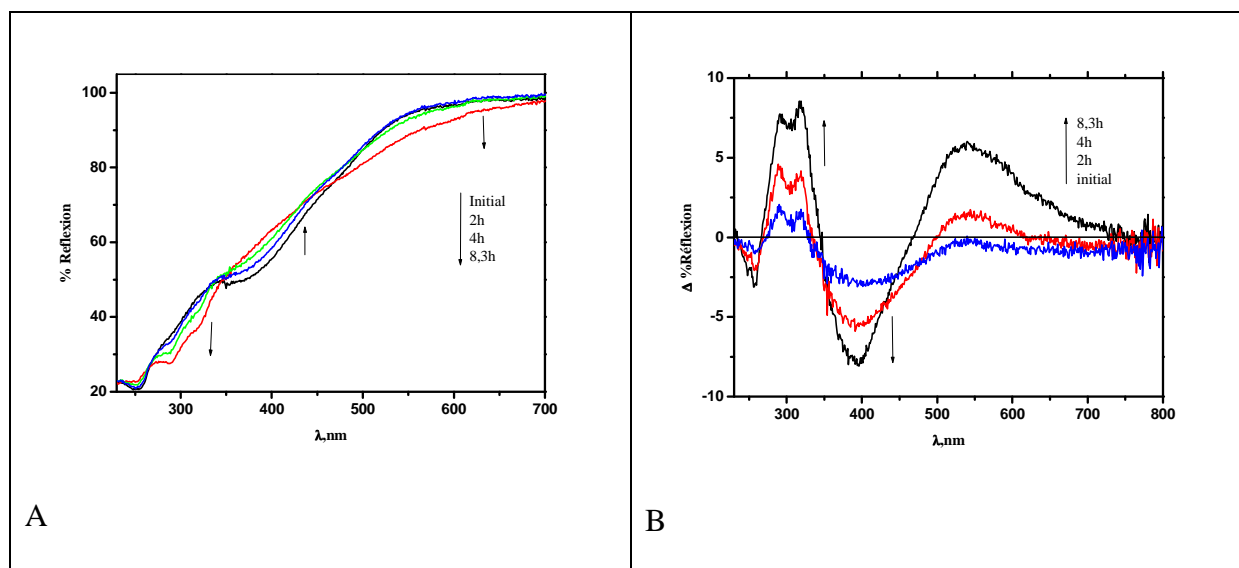
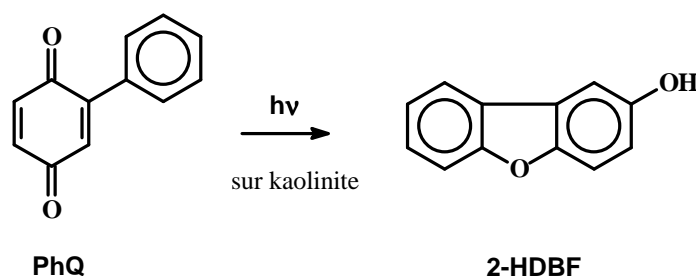


Figure III.12 : a) Evolution du spectre de réflexion diffuse d'un film phénylbenzoquinone/kaolinite en fonction du temps d'irradiation. b) Spectres obtenus par différence
 $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, film de $70 \mu\text{m}$, concentration de PhQ = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$

Tout au long de l'irradiation, des changements importants peuvent être notés :

- Diminution de la réflexion à $\lambda > 450 \text{ nm}$ qui n'a pas pu être expliquée dans le cadre de notre étude.
- Augmentation de la réflexion dans le domaine 350 – 450 nm correspondant à la disparition de la phénylbenzoquinone.
- Diminution de la réflexion dans le domaine 263 nm – 345 nm. Ceci est lié à la formation d'un photoproduit. Par soustraction du spectre initial et par analogie avec les irradiations effectuées en solutions, les caractéristiques spectrales permettent d'identifier le produit formé. Il s'agit du 2-hydroxydibenzofuranne (2-HDBF) dont la bande d'absorption est structurée (292 nm et 318 nm)
- Présence de points équivalents à des points isobestiques à 235 nm, 263 nm. Ceci démontre que la réaction mise en jeu est sélective.

La confirmation de la formation du 2-HDBF a été obtenue par des analyses chromatographique (HPLC) en comparant le temps de rétention du 2-HDBF avec celui du produit obtenu sous irradiation en solution aqueuse. De plus, aucun autre photoproduit n'a été détecté dans nos conditions expérimentales traduisant, encore une fois, une sélectivité certaine de la réaction photochimique.



L'évolution de la concentration du 2-HDBF en fonction du temps d'irradiation a été étudiée par des suivis en HPLC. La méthode d'extraction n'a aucune conséquence sur la stabilité de ce composé. Les résultats présentés sur la figure III.13 sont ceux obtenus pour trois films d'épaisseur différente (15, 54 et 70 μm).

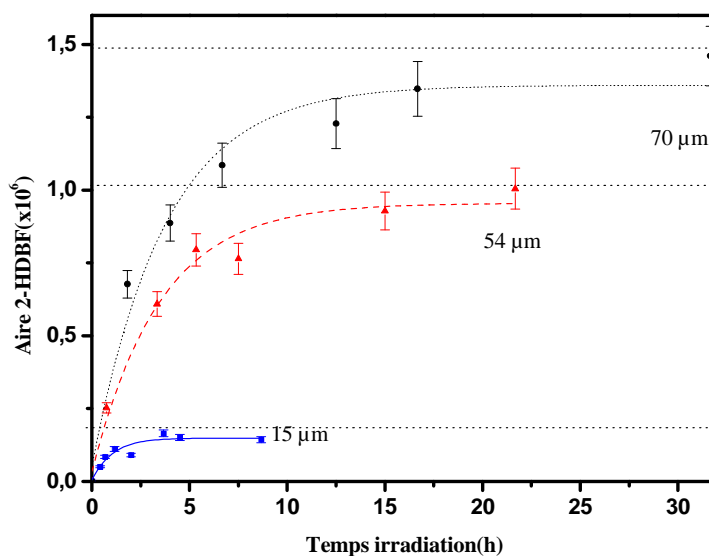


Figure III.13 : Formation du 2-hydroxybenzofuranne lors de l'irradiation de la phénylbenzoquinone déposée sur kaolinite en fonction du temps d'irradiation. Les extractions ont été effectuées avec 5 mL de méthanol, $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$, concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$, films de 15 μm , 54 μm et 70 μm

Dans ce domaine d'épaisseur étudié, la formation du 2-hydroxydibenzofuranne augmente avec le temps d'irradiation et atteint un maximum. Ce maximum est atteint lorsque la

conversion de la phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite est de 100% (calculée théoriquement et représentée par les traits en pointillée). Les constantes de vitesse de premier ordre observées sont similaires, aux erreurs expérimentales près, à celles déterminées lors du suivi de la disparition de la phénylbenzoquinone. Elles ont été évaluées à $0,66 \text{ h}^{-1}$ pour une épaisseur de $15 \text{ }\mu\text{m}$, $0,25$ pour $54 \text{ }\mu\text{m}$ et $0,186 \text{ h}^{-1}$ pour $70 \text{ }\mu\text{m}$ en accord avec celles obtenues lors de l'étude de la disparition de PhQ (respectivement de $0,84 \text{ h}^{-1}$, $0,23 \text{ h}^{-1}$ et $0,18 \text{ h}^{-1}$).

IV.3 Effet de la concentration de la phénylbenzoquinone

Des films de phénylbenzoquinone déposée sur la kaolinite d'environ $70 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été irradiés avec une lumière monochromatique à 365 nm en faisant varier la concentration de PhQ. L'étude a été effectuée dans le domaine $2,0 \text{ }\mu\text{mol.g}^{-1} - 80,0 \text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$. La figure III.14 présente l'évolution de la constante de vitesse de premier ordre à la surface de l'argile k_0 , déterminée en utilisant la procédure détaillée ci-dessus, en fonction de la concentration de la phénylbenzoquinone.

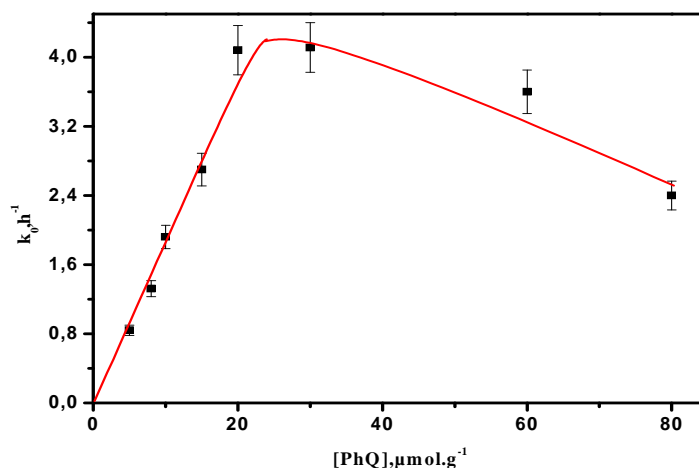


Figure III.14 : Evolution de la constante de vitesse de premier ordre k_0 en fonction de la concentration de la phénylbenzoquinone, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, film de $70 \text{ }\mu\text{m}$.

L'évolution de la constante de vitesse k_0 montre deux domaines bien distincts :

- Dans le domaine de concentrations $2,0 \text{ }\mu\text{mol.g}^{-1} - 40 \text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$, la constante de vitesse augmente linéairement avec la concentration. Cette évolution est due à une augmentation de l'absorption de la lumière par la PhQ. Elle permet également de montrer de manière incontestable que la phototransformation est provoquée par une

absorption directe de la lumière par la PhQ. En effet, dans nos conditions expérimentales d'irradiation (365 nm), la fraction de lumière absorbée par l'argile n'a qu'un effet limité.

- Pour des concentrations $> 40 \mu\text{mol.g}^{-1}$, la constante de vitesse diminue rapidement. Cet effet est probablement dû à l'absorption importante de la lumière par la phénylbenzoquinone sur les premiers micromètres. Ce phénomène d'écran est largement décrit, notamment dans les processus de photocatalyse hétérogène. Il a comme incidence directe de limiter la dégradation des composés lors de l'irradiation de solutions très absorbantes, par exemple.

Il est très important de noter que la cinétique de formation du photoproduit de cyclisation, 2-hydroxydibenzofuranne, suit le même profil que celui décrit sur la figure III.13 pour des concentrations $< 20 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Pour des concentrations plus élevées, nous observons une perte de sélectivité de la réaction, probablement à cause de réactions bimoléculaires que nous n'avons pas cherché à élucider dans le cadre de ce travail.

IV.4 Effet de la concentration de l'oxygène

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'oxygène, les films de PhQ/kaolinite ont été irradiés à 365 nm à l'intérieur d'un réacteur en pyrex. Ce dernier est maintenu ouvert pour les irradiations en milieu aéré et mis sous vide pour les irradiations en milieu désoxygéné. Pour l'obtention d'une désoxygénation « de bonne qualité », le réacteur a été maintenu sous vide pendant au moins 24 h. Des durées plus importantes ont été appliquées sans aucune modification significative de la vitesse. Pendant toute la durée du vide aucune évolution de la PhQ n'a été observée. Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas pu réaliser une saturation complète du milieu en oxygène (le réacteur n'étant pas adapté à des pressions élevées). Cependant, l'effet de l'addition de l'oxygène dans le milieu a pu être étudié en faisant passer un flux constant d'oxygène pendant des durées différentes.

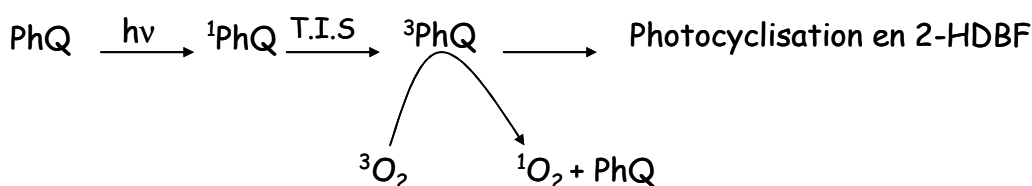
| <i>Conditions</i> | k_z, h^{-1} | k_0, h^{-1} |
|--------------------------|---------------|---------------|
| sous vide | 1,14 | 5,28 |
| Aéré | 0,33 | 1,5 |
| Oxygénation pendant 5h | 0,246 | 1,08 |
| Oxygénation pendant 10 h | 0,18 | 0,78 |
| Oxygénation pendant 24 h | 0,144 | 0,66 |

Tableau III.3 : Evolution de la constante vitesse de premier ordre apparent, k_z en fonction de la concentration d'oxygène et de la constante de vitesse à la surface k_0 . Irradiation dans un réacteur en pyrex, $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$, film de $40 \mu\text{m}$, concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$

L'effet de la concentration d'oxygène a pu être exploré lors de l'irradiation d'un film d'épaisseur 40 μm de PhQ/kaolinite à la concentration de 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Comme le montre le tableau III.3, la vitesse de photocyclisation augmente lorsque la concentration d'oxygène diminue en parfait accord avec les résultats obtenus en solutions [1,2]. La photocyclisation est fortement inhibée par l'oxygène.

Sachant que toutes les études de l'effet de l'oxygène ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales et devant la difficulté de déterminer l'intensité lumineuse absorbée par la phénylbenzoquinone, le rapport $k_{\text{sous vide}}/k_{\text{sous air}}$ peut être assimilé à un rapport de rendement quantique $\phi_{\text{sous vide}}/\phi_{\text{sous air}}$. Ce dernier a été évalué à environ 3,5. Les études en solution dans le méthanol ou dans l'acétonitrile ont conduit respectivement à des valeurs égales à 3,8 et 4,2 [1,2]. Il semble donc que l'oxygène inhibe la réactivité photochimique de la phénylbenzoquinone avec la même efficacité en solution qu'à la surface de l'argile.

Comme dans le cas des études en solution, l'inhibition de la réaction de photocyclisation par l'oxygène moléculaire est probablement due à la désactivation de l'état excité triplet de la phénylbenzoquinone conduisant à la formation de l'oxygène singulet et la PhQ à l'état fondamental.



IV.5 Etude par spectrophotométrie résolue en temps (photolyse laser)

Dans le but d'explorer le mécanisme de phototransformation de la phénylbenzoquinone à la surface de la kaolinite, nous avons entrepris une étude par photolyse laser nanoseconde. Cette technique permet la mise en évidence d'espèces transitoires formées sous irradiation. Dans le cadre de cette étude, nous avons également utilisé une détection par réflexion diffuse. Nous n'avons pas pu travailler sur un film de kaolinite à cause de l'arrachement de l'argile de son support sous l'impulsion laser. L'étude a été entreprise en utilisant une cellule de 1 cm en quartz remplie d'un mélange PhQ/kaolinite en poudre.

L'excitation laser à 355 nm d'un mélange kaolinite/phénylbenzoquinone ($50,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$) conduit, en fin de pulse, à l'apparition d'une absorption intense dans le domaine 360 nm – 650 nm. Le spectre d'absorption global obtenu sous excitation en milieu aéré est donné sur la figure III.15. Il montre un maximum à 535 nm et un épaulement vers 465 nm. Malgré la faible intensité du signal, nous avons pu montrer que le déclin de cette absorption est le même quelle que soit la longueur d'onde de détection. Ceci nous a permis de conclure à la présence d'une seule espèce transitoire. L'évolution de l'absorbance en fonction de l'énergie du laser est linéaire dans le domaine 5 mJ – 20 mJ indiquant un processus monophotonique. La comparaison du spectre avec ceux présentés dans la littérature [2,3] permet une identification certaine de cette espèce transitoire. Il s'agit de l'état excité triplet de PhQ.

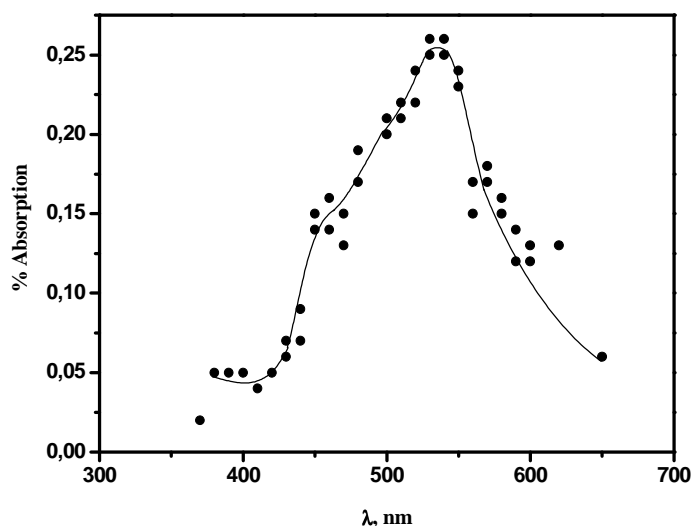
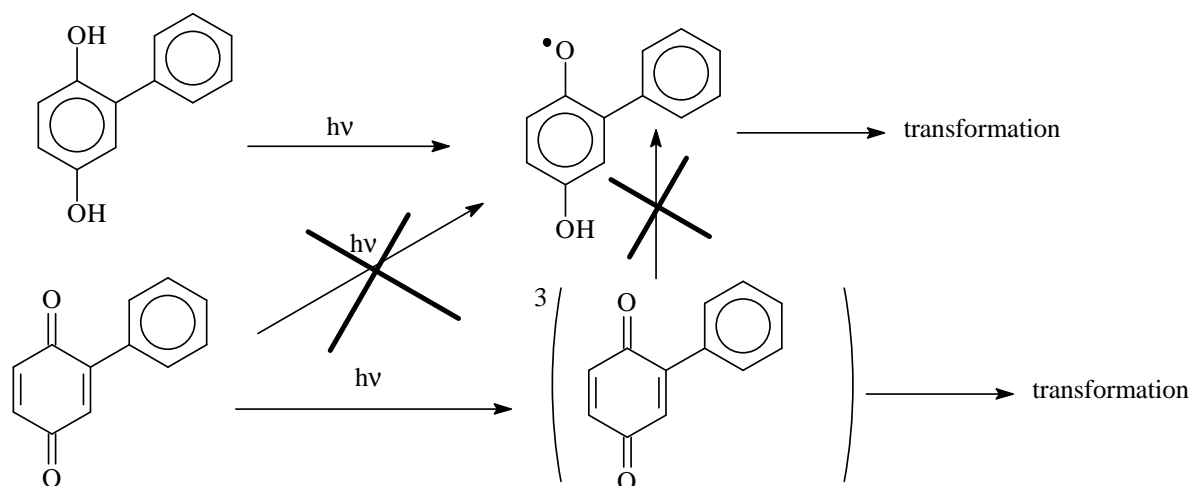


Figure III.15 : Spectre de réflexion diffuse obtenu par excitation laser à 355 nm d'un mélange aéré de kaolinite/phénylbenzoquinone en poudre ($50,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$)

En milieu aéré, la décroissance de l'absorption à 355 nm suit une cinétique de premier ordre apparent. La constante de vitesse observée est évaluée à environ $9,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Etant donné le mode opératoire choisi dans cette étude, nous n'avons pas pu étudier l'effet de l'oxygène ce qui nous aurait permis de corréler ces résultats avec ceux obtenus sous excitation continue.

Malgré la faible intensité du signal, aucun signe de la présence du radical phénylsemiquinone ou d'autres espèces transitoires n'a pu être observé après la disparition totale de l'état excité triplet. Il est à noter que le spectre d'absorption du radical semiquinone a pu facilement être mis en évidence lorsque le mélange phénylhydroquinone/kaolinite a été irradié dans les mêmes conditions. La photocyclisation de la phénylbenzoquinone ne semble pas mettre en jeu un processus radicalaire au contraire de la phénylhydroquinone dont la voie majoritaire de dégradation implique la formation intermédiaire du radical phénylsemiquinone.



IV.6 Effet de l'humidité du milieu

Devant la difficulté de contrôler sa concentration, l'effet de l'eau a pu être mesuré de manière très qualitative. Cette expérience a été effectuée soit en faisant passer un flux de vapeur d'eau au dessus du film de kaolinite, soit par addition de 50 μL d'eau distillée sur le film. Dans les deux cas, une augmentation très importante de la vitesse de dégradation a été observée (figure III.16). Le processus de photocyclisation de la phénylbenzoquinone est donc fortement accéléré par la présence de molécules d'eau. Il faut noter que les propriétés de la kaolinite humide peuvent changer par rapport à la kaolinite sèche. Parmi les propriétés qui peuvent être modifiées, nous pouvons citer la pénétration de la lumière qui est un facteur très important lorsqu'une réaction photochimique est mise en jeu. D'après la littérature [8], la pénétration de la lumière est meilleure lorsque la quantité d'eau augmente favorisant ainsi la

conversion de la phénylbenzoquinone. Dans le cas de la kaolinite humide, $Z_{0,5}$ est estimé à 14 μm au lieu de 6 μm pour un milieu sec.

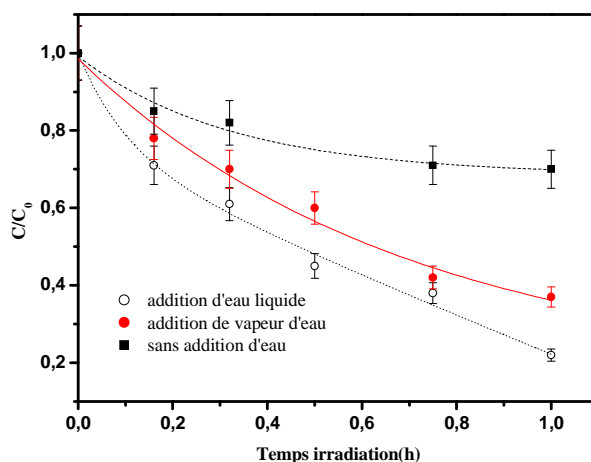


Figure III.16 : Effet de la quantité d'eau sur la vitesse de disparition de la phénylbenzoquinone déposée sur kaolinite. Film au sein d'un réacteur en pyrex, $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$, film de 40 μm , concentration = 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$

IV.7 Irradiation dans un mélange d'argiles

L'étude de l'influence de la composition du support argileux a été effectuée en faisant varier la fraction de chacune des trois argiles kaolinite, bentonite et montmorillonite. L'irradiation de la phénylbenzoquinone sur différents supports de compositions différentes à 365 nm pour une épaisseur d'environ 40 μm en milieu aéré conduit aux valeurs représentées sur la figure III.17 pour un mélange de deux argiles (mélanges argile A/argile B) et le tableau III.4 pour un mélange de trois argiles. Dans tous les cas, la constante de vitesse la plus élevée est observée lorsque le pourcentage de kaolinite dans le milieu est le plus important. Au contraire, l'augmentation de la fraction en montmorillonite a plutôt tendance à diminuer la vitesse de disparition. La différence de structure associée à une différence de pénétration de lumière dans le support peut être avancée pour expliquer la variation de la vitesse de disparition de la PhQ. Il faut noter que, lorsque le pourcentage de montmorillonite est très élevé, le film obtenu ne présente pas une texture régulière ce qui a comme conséquence d'influencer la pénétration de la lumière et son absorption par la PhQ. De plus, une perte de l'adhérence sur la plaque de pyrex est observée pour ce type de film.

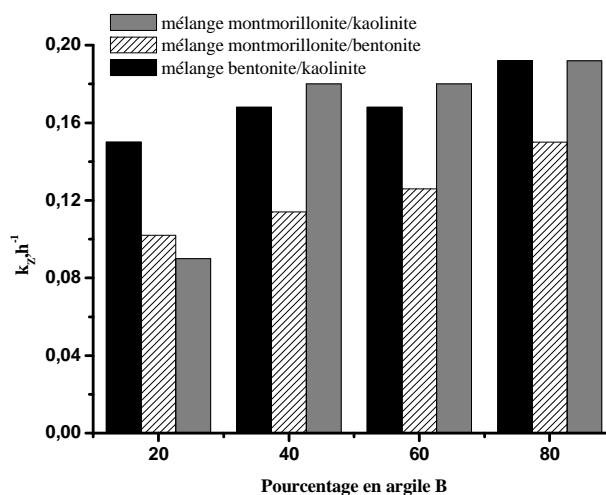


Figure III.17 : Variation de la constante de vitesse de premier ordre observée en fonction de la composition d'un mélange argile A/argile B, $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$, film de $40 \mu\text{m}$ environ, concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$

| % kaolinite | %bentonite | % montmorillonite | k_z, h^{-1} |
|-------------|------------|-------------------|---------------|
| 80 | 10 | 10 | 0,168 |
| 40 | 30 | 30 | 0,150 |
| 20 | 40 | 40 | 0,144 |
| 10 | 10 | 80 | 0,108 |

Tableau III.1 : Evolution de la constante de vitesse de premier ordre observée dans différents mélanges des 3 argiles : kaolinite, bentonite et montmorillonite. $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$, film de $40 \mu\text{m}$, concentration = $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$

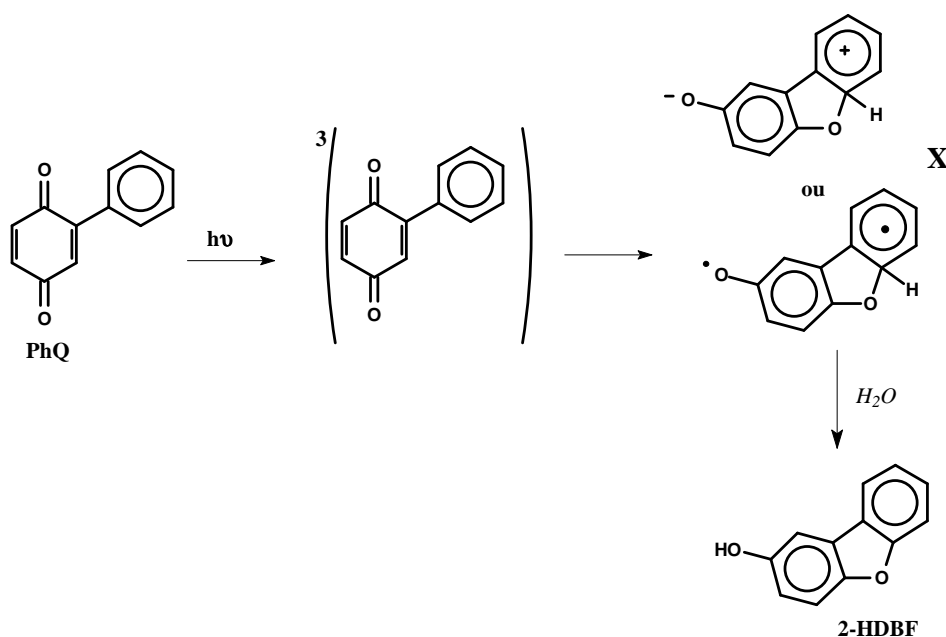
V. Mécanisme de photocyclisation de la phénylbenzoquinone déposée sur argiles

L'étude du comportement photochimique de la phénylbenzoquinone déposée à la surface d'argiles telles que la kaolinite, la bentonite ou la montmorillonite sous irradiation continue à 365 nm a montré que le processus principal est la photocyclisation en 2-hydroxydibenzofuranne [1-3]. Pour des faibles concentrations de PhQ, la réaction est sélective et le reste jusqu'à des conversions proches de 100%. Cependant, dans les conditions où la concentration en PhQ est très importante, une diminution de la vitesse associée à une perte de sélectivité est observée dès le début de l'irradiation. La diminution de la vitesse de réaction est due à un effet d'écran alors que la perte de sélectivité reflète, dans ces conditions expérimentales, l'implication de réactions complexes telles que les réactions bimoléculaires.

Ces dernières seraient nettement favorisées pour des concentrations élevées étant donnée la proximité des molécules.

Pour des concentrations inférieures à $30 \mu\text{mol.g}^{-1}$, la réaction à la surface de l'argile est sélective et suit une cinétique de premier ordre apparent aussi bien pour la disparition de PhQ que pour la formation de 2-HDBF. La constante de vitesse à la surface de l'argile, k_0 , apparaît être peu dépendante de l'argile utilisée : kaolinite, montmorillonite, et bentonite. Les faibles variations observées pourraient être liées à différentes interactions entre la phénylbenzoquinone et l'argile. Au cours de cette étude, le paramètre essentiel contrôlant la réactivité de PhQ est la concentration d'oxygène. La constante de vitesse diminue fortement lorsque la concentration de l'oxygène augmente indiquant une inhibition de la réaction de photocyclisation. Les études sous excitation laser pour la détection des espèces intermédiaires ont clairement mis en évidence la formation de l'état excité triplet de PhQ. En présence d'oxygène, un processus de transfert d'énergie explique la diminution de la constante de vitesse de disparition de la PhQ.

Aucune trace du radical semiquinone n'a pu être détectée dans nos conditions expérimentales. Le processus de photocyclisation de PhQ semble donc être identique à celui proposé en solution aqueuse ou organique où l'intervention d'un intermédiaire, X, zwitterion de courte durée de vie ou d'une espèce biradicalaire a pu être avancée [2,3]. Cette espèce issue de l'état excité triplet peut, en présence d'eau adsorbée à la surface de l'argile, permettre la photocyclisation de la phénylbenzoquinone. L'augmentation de la vitesse de photocyclisation de PhQ en présence de quantités croissantes d'eau est en faveur de cette conclusion même si les propriétés spectroscopiques de l'argile changent lorsque le taux d'humidité augmente. Le mécanisme de photocyclisation est proposé ci-dessous :



VI. Conclusion

Cette première étude sur le comportement photochimique d'un composé organique à la surface d'argiles a permis de mettre en évidence les spécificités d'un travail sur support solide aussi bien au niveau de la démarche expérimentale que d'un point de vue mécanistique.

Lors de la mise en place de l'étude, il est apparu que la concentration du composé organique, l'épaisseur des films, la concentration d'oxygène et l'humidité relative du film d'argile ainsi que sa nature étaient des paramètres importants à considérer. En effet, les premiers résultats ont permis de montrer que la concentration du composé organique doit être choisie de façon à limiter les effets d'écran et que l'épaisseur du film d'argile doit être sélectionnée de façon à éviter la part trop importante du phénomène de diffusion. Dans le cas contraire, les cinétiques observées ne sont représentatives du seul et unique phénomène de phototransformation de la phénylbenzoquinone. Par ailleurs, la concentration de l'oxygène, dans le cas de la phénylbenzoquinone, s'est avérée être importante dans le processus de cyclisation de PhQ car sa diminution favorise l'obtention de 2-HDBF. Un autre paramètre envisagé était l'humidité relative du support ; cette étude a permis de mettre en évidence que plus la quantité d'eau augmente et plus la dégradation du composé est favorisée probablement par une augmentation de la pénétration de la lumière dans le support solide. Enfin, la nature du support solide semble intervenir sensiblement dans la photodégradation de la phénylbenzoquinone puisque les résultats ont montré que celle-ci était plus efficace sur des supports riches en kaolinite.

Au-delà de ces considérations « pratiques », il a été montré que les propriétés

spectroscopiques de la phénylbenzoquinone étaient fortement modifiées par rapport à celles observées en milieu aqueux avec un élargissement de la bande d'absorption et des effets hyperchrome et bathochrome ; ces modifications suggèrent une photodégradabilité plus importante des composés déposés à la surface d'argiles si cela venait à se confirmer. De plus, les études analytiques et celles réalisées en cinétique rapide ont permis de montrer que la disparition de la phénylbenzoquinone était principalement due à sa photodégradation directe compte-tenu des photoproduits observés et des espèces transitoires mises en évidence. Du point de vue mécanistique, il semble donc que sur des supports argileux, les processus photochimiques relèvent davantage des phénomènes de transformation liées à l'absorption directe de la lumière par le composé organique assez similaires à ceux observés en solution.

Au vu de ces résultats prometteurs, un certain nombre de questions restent en suspend. Il apparaît encore difficile de conclure sur: (i) une photodégradabilité accrue de tous polluants organiques sur la surface d'argiles, (ii) l'effet du support car seules des combinaisons d'argiles ont été envisagées, (iii) la seule intervention des processus photochimiques liées à l'absorption de la lumière par le composé organique et (iv) la restriction des voies de transformations à la surface d'argiles à celles connues en solution.

Références Bibliographique

[1] Photocyclisation de la phénylbenzoquinone

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris Série II, Volume 307, Issue 7, 1988, Pages 739-744

Sarakha M., Rossi A., Guyot G., Boule P.

[2] Mechanism of the photocyclization of phenylbenzoquinone

New Journal of Chemistry, Volume 15, Issue 4, 1999, Pages 257-265

Bonneau R., Moufid H., Guyot G.

[3] Mechanism of photocyclization of substituted phenylbenzoquinone,

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 139, Issues 2-3, 2001, Pages 111-124

Belin C., Beamais-Barby S., Bonneau R.

[4] Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media

Chemosphere, Volume 61, Issue 10, 2005, Pages 1410-1418

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R.R.

[5] Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche

Zeischrift für Technische Physik, Volume 12, 1931, Pages 593-601

Kubelka P., Munk F.

[6] Nouvelles formulation du modèle de Kubelka et Munk avec application aux encres fluorescents

Actes de l'Ecole de Printemps 2000, Le pays d'Apt en Couleurs, 14-18 Mars 2000, Apt et Roussillon, France, Pages 87-96

Emmel P.

[7] Color in Business, Science and industry

Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975

Judd D.B., Wyszecki G.

[8] Light penetration in soil and particulate minerals

European Journal of Soil Science, Volume 56, Issue 5, 2005, Pages 561-574

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R.R.

[9] Photolytic transformation of organic pollutants on soil surfaces-an experimental approach

Environmental Science of Technology, Volume 34, Issue 7, 2000, Pages 1240 – 1245

Balmer M.E., Goss K.U., Schwarzenbach R.R.

Chapitre IV

PHOTOTRANSFORMATION DE PESTICIDES A LA SURFACE DE LA KAOLINITE

“Ce qu’il y a souvent de plus difficile à appréhender et à comprendre, c’est ce qui se passe sous nos yeux”

Alexis de Tocqueville

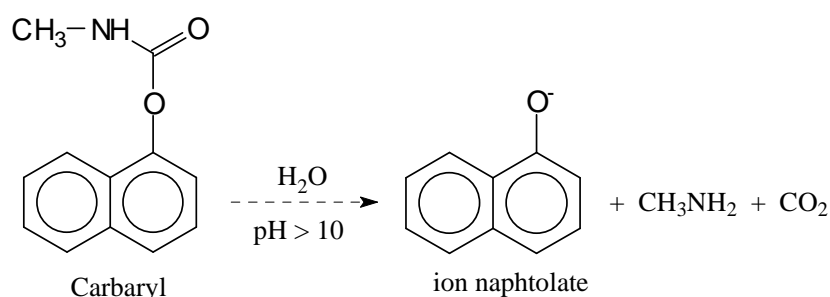
IV) Phototransformation de pesticides à la surface de la kaolinite

Dans le cadre de ce travail plusieurs pesticides de familles différentes ont été étudiés à la surface de l'argile kaolinite sur un plan spectroscopique, cinétique mais également sur un aspect analytique. Nous allons développer de manière détaillée les résultats obtenus avec le carbaryl et présenter pour comparaison et manière succincte ceux issus de l'étude des autres pesticides.

I. Rappels des principaux résultats sur la photodégradation du carbaryl en solution aqueuse

L'étude du comportement photochimique du carbaryl en solution a donné lieu à plusieurs travaux dans différentes conditions expérimentales (eau distillée, eau d'étang, eau de mer reconstituée, eau de rivière...). Les études ont également été explorées en présence de différents composés susceptibles d'être contenus dans de tels milieux (matière organique, ions inorganiques...) et ceci en utilisant différents systèmes d'irradiation (rayonnement UV, lumière solaire) [1-3].

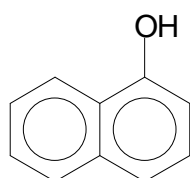
Avant tout, il convient de noter que dans certaines conditions expérimentales, la dégradation thermique du carbaryl en solution aqueuse n'est absolument pas négligeable. Elle est essentiellement attribuée au phénomène d'hydrolyse dont le produit principal est le 1-naphtol [4]. Cette réactivité thermique dépend fortement du pH de la solution : à $\text{pH} < 6,5$, le phénomène d'hydrolyse est négligeable alors qu'à $\text{pH} > 10$ la vitesse de la réaction augmente rapidement et conduit à la formation de l'anion naphtolate.



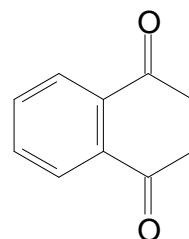
Réaction d'hydrolyse du carbaryl en milieu basique

Les principales études de la photodégradation du carbaryl ont été entreprises sur une période de temps où la réaction d'hydrolyse est considérée négligeable. Cette

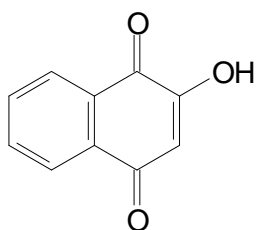
photodégradation a été essentiellement étudiée en solution aqueuse. Parmi les études les plus récentes réalisées sur la photodégradation du carbaryl en solution aqueuse à des longueurs d'onde supérieures à 254 nm [3], il a été mis en évidence la formation de plusieurs produits de dégradation tels que 1-naphtol, 1,4-naphtoquinone, 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone et 5-hydroxy-naphtoquinone :



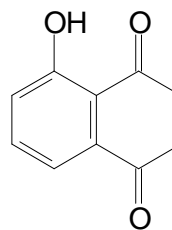
1-Naphtol



1,4-Naphtoquinone



2-hydroxy-1,4-Naphtoquinone



5-hydroxy-1,4-Naphtoquinone

Photoproduits du carbaryl sous irradiation en solution aqueuse

Parmi tous ces photoproduits, le 1- naphtol est un composé qui se forme quelles que soient les conditions expérimentales d'irradiation [5-7].

De nombreux travaux se sont également intéressés à la détermination de paramètres cinétiques propres à la photodégradation du carbaryl dans l'eau. Il a été mis en évidence que le rendement quantique de phototransformation du carbaryl dépend peu de la concentration d'oxygène dans le milieu. En effet, en solution aqueuse et sous irradiation monochromatique à 280 nm, le rendement quantique a été évalué à $2,1 \times 10^{-4}$ en milieu aéré et à $1,9 \times 10^{-4}$ en solution saturée en oxygène [8]. Au cours de cette étude, l'irradiation en lumière polychromatique entre 290 nm et 350 nm a permis une disparition totale du carbaryl au bout de 26 h d'irradiation.

Contrairement à l'irradiation directe, la dégradation photocatalytique du carbaryl en présence de dioxyde de titane (TiO_2) est plus efficace [2,3]. Elle a permis de mettre en évidence une disparition totale et rapide du carbaryl. Sur le plan analytique, la formation de nombreux

produits issus de réactions avec le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), une espèce de fort potentiel d'oxydation. Les photoproduits formés sont de types di-hydroxynaphtalènes, 1,4-naphtoquinone, 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone. La nature de ces photoproduits est en accord avec une réactivité due aux radicaux hydroxyle formés par excitation du dioxyde de titane. Une telle phototransformation induite est fortement influencée par la présence de surfactants : (i) à faible pH, la dégradation est partiellement inhibée du fait d'une attraction électrostatique entre les tensioactifs anionique et non ionique et la surface du semi-conducteur, (ii) à pH élevé, la dégradation est fortement inhibée du fait d'un recouvrement important des sites actifs de TiO_2 par les monomères de tensioactif cationique [2,3].

II. Propriétés spectroscopiques du carbaryl à la surface des argiles

Les propriétés spectroscopiques du carbaryl déposé sur la kaolinite ont été étudiées en utilisant la même technique que celle employée pour la phénylbenzoquinone : la réflexion diffuse. Les spectres de réflexion obtenus pour différentes concentrations de carbaryl sur la kaolinite dans le domaine $9,2 \mu\text{mol.g}^{-1}$ - $36,8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et le spectre de la kaolinite seule, sont représentés sur la figure IV.1. Dans tous les cas l'épaisseur du film est fixée à $Z = 200 \mu\text{m}$ dans le but de travailler dans les conditions de réflexion infinie.

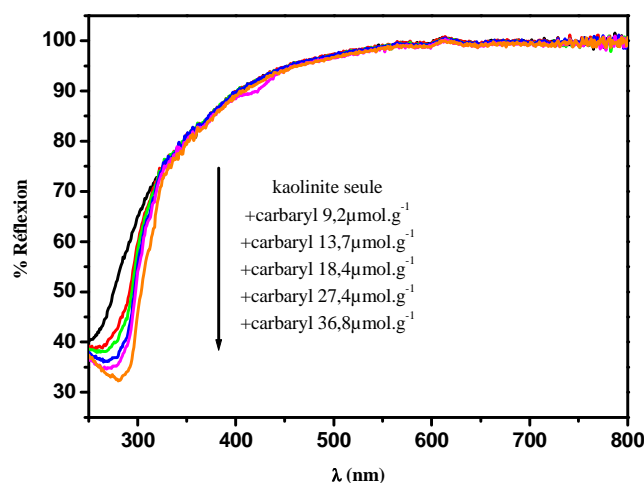


Figure IV.1 : Spectre de réflexion diffuse de la kaolinite seule et mélange kaolinite carbaryl à différentes concentration. Épaisseur du film $200 \mu\text{m}$

Les spectres obtenus par soustraction du spectre de la kaolinite permettent d'avoir la part d'absorption du carbaryl dans le milieu. Ces spectres représentés sur la figure IV.2 font apparaître une bande d'absorption avec un maximum situé à 287 nm . Cette bande est tout à fait comparable à celle observée en solution aqueuse ou méthanolique (figure IV.3) et elle est

attribuée à une transition $\pi-\pi^*$. Néanmoins, par comparaison des spectres dans les deux milieux, on peut noter que le maximum d'absorption observé pour le carbaryl déposé sur la kaolinite est légèrement déplacé vers les grandes longueurs ($\Delta\lambda = 11$ nm). Cet effet bathochrome, qui est moins prononcé que dans le cas de la phénylbenzoquinone, semble indiquer l'existence d'interactions entre le carbaryl et la kaolinite. Ceci est probablement dû à la différence de nature des transitions électroniques impliquées : $\pi-\pi^*$ dans le cas du carbaryl et $n-\pi^*$ pour la phénylbenzoquinone.

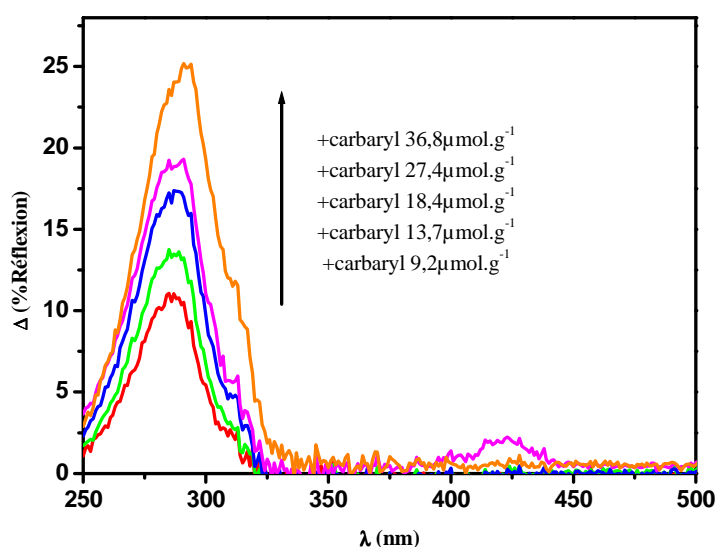


Figure IV.2 : Evolution de la différence de réflexion en fonction de la quantité de carbaryl déposée

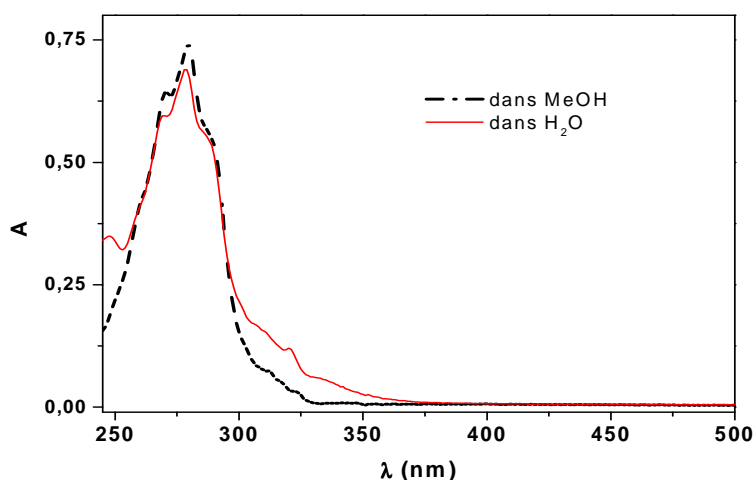


Figure IV.3 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de carbaryl ($10^{-4}M$) dans l'eau et dans le méthanol

Le coefficient d'absorption molaire du carbaryl dans la kaolinite peut être déterminé en utilisant la méthode proposée par Ciani et al. [9,10] et qui repose sur le modèle de Kubelka-Munk décrit dans la partie expérimentale. A partir des spectres de la figure IV.1, le tableau IV.1 a pu être établi :

| $C_i, \mu\text{mol.g}^{-1}$ | $R_{\infty,i} (280\text{nm})$ | $f(R_{\infty,i})(280\text{nm})$ |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 0 | - | 0,29 |
| | | valeur calculée |
| 9,2 | 0,41 | 0,33 |
| 13,4 | 0,39 | 0,40 |
| 18,4 | 0,36 | 0,47 |
| 27,4 | 0,35 | 0,53 |
| 36,8 | 0,32 | 0,67 |

Tableau IV.1 : La fonction de Kubelka Munk à 280 nm, calculée en fonction de la concentration du carbaryl déposée sur la kaolinite- Epaisseur = 200 μm (NB : la valeur à $C_i = 0$ a été calculée connaissant les valeurs de k et s pour la kaolinite à 280 nm)

La valeur de la fonction de Kubelka-Munk à concentration nulle (k/s) a pu être calculée en utilisant la constante de diffusion (k) et la constante d'absorption(s) à 280 nm de la kaolinite donnée dans la littérature ($k^*=k/\rho = 986,1 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ et $s^*=s/\rho = 3376,6 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) [9]

Le tracé $f(R_{\infty,i})$ en fonction de la concentration du carbaryl est représenté sur la figure IV.4. La représentation graphique, dans le domaine de concentration étudié 9,2-36,8 $\mu\text{mol. g}^{-1}$, est linéaire, démontrant ainsi la validé de l'équation (1) présentée dans la partie expérimentale.

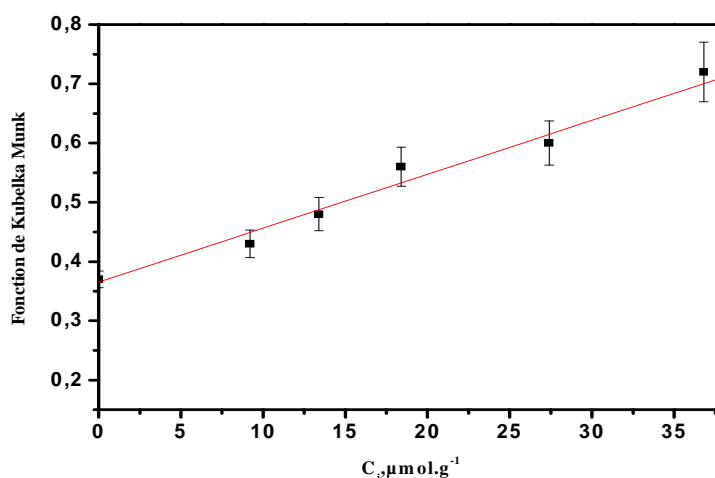


Figure IV.4 : Tracé de la fonction de Kubelka Munk $f(R_{\infty,i})$ en fonction de la quantité de carbaryl déposée sur la kaolinite à $\lambda = 280 \text{ nm}$, Epaisseur = 200 μm

Dans nos conditions, l'ordonnée à l'origine vaut 0,34 en bon accord avec la valeur obtenue par le calcul équivalente à $k/s = 0,29$. Le coefficient d'absorption molaire du carbaryl déposé à la surface de la kaolinite a pu être évalué à $\epsilon_{285} = 7,5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, à partir de la pente du tracé. Cette valeur est identique à celle obtenue en solution, $\epsilon_{280} = 7,6 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. L'ensemble de ces résultats montre que le spectre d'absorption du carbaryl à la surface de l'argile présente un léger effet bathochrome (déplacement dans le rouge de 11 nm environ) et aucun effet hyperchrome. L'interaction entre le carbaryl et la kaolinite semble être minime. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de dépôts sur la montmorillonite et la bentonite.

III. Irradiation du carbaryl dans les films de kaolinite

L'irradiation en suntest du carbaryl déposé dans un film de kaolinite d'une épaisseur (Z) de 50 μm à la concentration de 5,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ conduit à une disparition totale au bout de 65 h d'irradiation (figure IV.5a). La dégradation du carbaryl suit une cinétique de premier ordre apparent avec une constante de vitesse observée de 0,049 h^{-1} . Comme dans le cas de la phénylbenzoquinone, nous avons essayé de déterminer la constante de vitesse k_0 représentant la constante de vitesse de premier ordre du processus photochimique à la surface de l'argile. Pour atteindre cet objectif, des études ont été effectuées pour différentes épaisseurs de films d'argile.

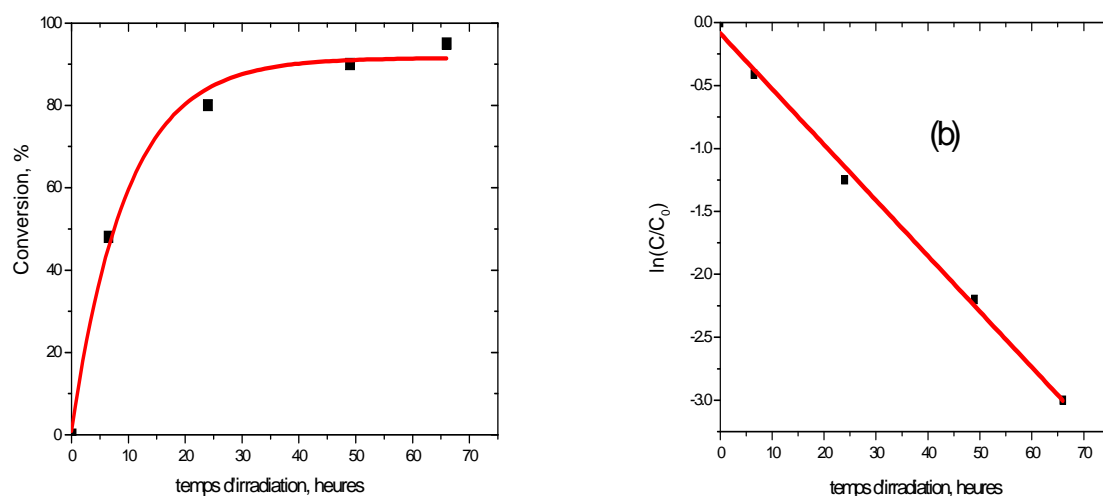


Figure IV.5 : (a) pourcentage de dégradation du carbaryl en fonction du temps sous excitation en Sunttest. (b) Evolution de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation. [carbaryl] = 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, épaisseur Z = 50 μm

Les films de kaolinite d'épaisseur (Z) comprise entre 25 μm et 200 μm ont été réalisés par dépôt de volumes différents de suspension de kaolinite/carbaryl dans le méthanol suivi par un processus d'évaporation à température ambiante. Aucune évolution significative de la concentration du carbaryl n'a pu être observée dans nos conditions expérimentales lors de la préparation des films.

III.1 Influence de l'épaisseur du film de kaolinite sur la dégradation du carbaryl

Dans le but de contrôler avec précision le processus photochimique, la transformation du carbaryl déposé sur des films de kaolinite, a été étudiée en utilisant un Suntest reproduisant le spectre solaire ($\lambda > 295\text{nm}$). Les cinétiques de dégradation ont été suivies par des analyses en chromatographie liquide après extraction de l'ensemble de l'échantillon avec du méthanol.

Les cinétiques de disparition du carbaryl sont représentées sur la figure IV.6 pour trois épaisseurs Z différentes 50 μm , 100 μm et 150 μm . Pour une épaisseur égale à 50 μm , la disparition du carbaryl est quasi-totale au bout de 65 h d'irradiation. Après ce même temps d'irradiation la conversion obtenue pour 100 μm et 150 μm n'est que de 70% et 50% respectivement. Ce résultat souligne l'importance de l'épaisseur sur la disparition totale du carbaryl : plus l'épaisseur est importante et plus la vitesse de dégradation du carbaryl est faible. Ceci est en accord avec les résultats reportés dans la littérature [11].

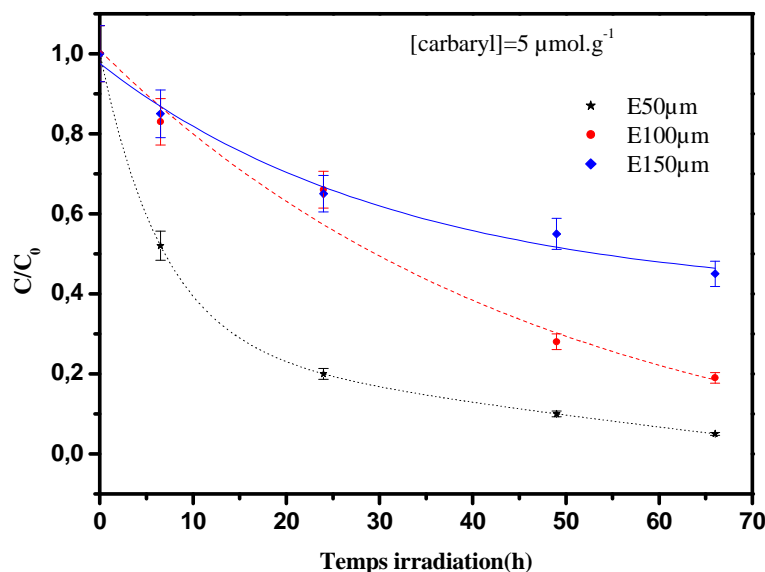


Figure IV.6 : Evolution de la quantité de carbaryl déposée sur un film de kaolinite à différente épaisseur en fonction du temps. (★) $Z = 50 \mu\text{m}$, (●) $Z = 100 \mu\text{m}$, (◆) $Z = 150 \mu\text{m}$, $[\text{carbaryl}] = 5 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et irradiation en Suntest

A partir des courbes de disparition du carbaryl, nous avons pu déterminer les constantes de vitesse puisque toutes les cinétiques suivent une loi de décroissance de premier ordre apparent. Ces constantes ont été évaluées en utilisant une conversion maximale de 30 à 40 %. L'ensemble des constantes de vitesses (k_z) obtenues dans le domaine d'épaisseur 25 μm – 200 μm ainsi que les produits $k_z \times Z$ est rassemblé dans le tableau IV.2.

| Epaisseur, Z (μm) | k_z (h^{-1}) | $k_z \times Z$ ($\mu\text{m.h}^{-1}$) |
|-----------------------------------|------------------------------|--|
| 25 | 0,096 | 2,4 |
| 50 | 0,049 | 2,5 |
| 100 | 0,024 | 2,4 |
| 150 | 0,0113 | 1,7 |
| 200 | 0,0063 | 1,25 |

Tableau IV.2 : Evolution de la constante de vitesse en fonction de l'épaisseur. Irradiation Suntest [carbaryl] = 5,0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$

Les valeurs du tableau montrent deux domaines distincts :

- Domaine 25 μm - 100 μm : la constante de vitesse k_z est inversement proportionnelle à l'épaisseur : plus l'épaisseur du film est grande et plus la constante de vitesse est faible. Par contre, pour l'ensemble du domaine, le produit $k_z \times Z$ demeure constant et est égal à 2,4 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Comme pour la phénylbenzoquinone, dans ces conditions, le phénomène de diffusion du carbaryl est rapide et seul le phénomène de photolyse est pris en compte dans l'évaluation de la vitesse.
- Pour $Z > 100 \mu\text{m}$: la constante de vitesse, k_z , diminue rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur du film de kaolinite. Par comparaison avec la photolyse, la diffusion est plus lente. La vitesse de disparition du carbaryl est fonction des deux phénomènes : photolyse et diffusion.

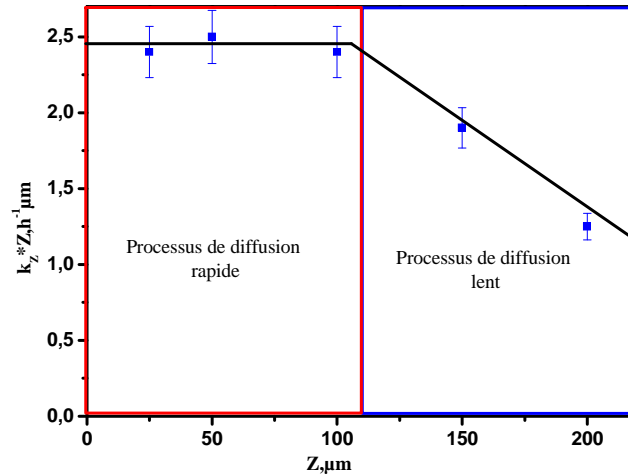


Figure IV.7 : Effet de l'épaisseur du film de kaolinite sur le produit $k_z \times Z$ [carbaryl] = $5 \mu\text{mol.g}^{-1}$, irradiation en Suntest

Comme représenté sur la figure IV.7, les expériences entreprises pour des épaisseurs faibles ($<100 \mu\text{m}$) permettent de s'affranchir du phénomène de diffusion. Dans ces conditions la constante de vitesse à la surface de l'argile, k_0 , peut être évaluée [10,12]. Dans le cas du carbaryl, la valeur de la constante de vitesse à la surface k_0 de la kaolinite est estimée à $0,27 \text{ h}^{-1}$ soit $4,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La connaissance de la constante de vitesse de photodégradation à la surface permet d'accéder au rendement quantique de disparition du carbaryl [12] à l'aide de la relation suivante :

$$k_0 = 2,303 \times \int_{\lambda} \phi_i \times I_0(\lambda) \times \varepsilon(\lambda) d\lambda \Rightarrow \phi_i = \frac{k_0}{2,303 \times \int_{\lambda} I_0(\lambda) \times \varepsilon(\lambda) d\lambda}$$

où

k_0 (s^{-1}) la constante de vitesse de photodégradation du carbaryl à la surface de la kaolinite

ϕ_i le rendement quantique de dégradation du carbaryl

$I_0(\lambda)$ le flux photonique incident en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

$\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire du carbaryl à la longueur d'onde λ en mol.cm^{-2} .

A partir du spectre d'émission de la source lumineuse utilisée dans le Suntest et du spectre d'absorption du carbaryl déposé sur la kaolinite, il est possible d'accéder assez facilement à la valeur du rendement quantique qui sera considéré comme constant et indépendant de la longueur d'onde d'excitation.

Dans le cas du carbaryl, le rendement quantique Φ a été estimé à environ $2,4 \times 10^{-3}$. Il est environ 10 fois supérieur à celui obtenu en solution aqueuse. La phototransformation à la surface de l'argile kaolinite semble bien plus efficace que dans l'eau.

III.2 Influence de la concentration en carbaryl

Différents films de kaolinite d'une épaisseur Z fixe égale à $100 \mu\text{m}$ sur lesquels a été déposé du carbaryl ont été irradiés en Suntest en faisant varier la concentration initiale en carbaryl. Le domaine des concentrations étudiées est de 5 à $20 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Les valeurs des constantes de vitesse de premier ordre à la surface de l'argile relatives à cette étude sont rassemblées dans le tableau IV.3. Elles ont été déterminées en appliquant la méthode détaillée précédemment.

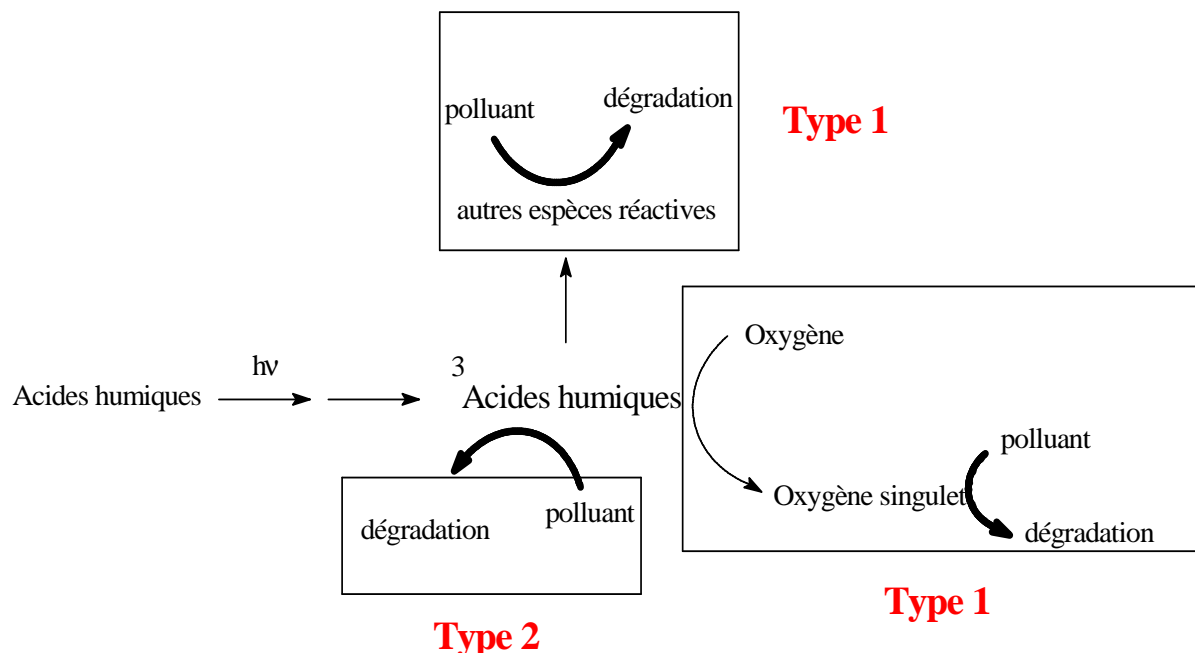
| Z = 100 μm | |
|--|--|
| Concentration $\mu\text{mol.g}^{-1}$ | k_0 h^{-1} |
| 5 | 0,27 |
| 10 | 0,19 |
| 20 | 0,16 |

Tableau IV.3 : Evolution de constante de vitesse de premier ordre k_0 en fonction de la concentration en carbaryl. Films d'épaisseur $100 \mu\text{m}$, irradiation en Suntest

Les résultats de dégradation en fonction de la concentration montrent que, sous irradiation en Suntest, la constante de vitesse diminue lorsque la concentration de carbaryl augmente. Cet effet peut s'expliquer par un phénomène d'effet d'écran du substrat et ceci à partir d'une concentration de $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$. La pénétration de la lumière devient ainsi limitée lorsque la concentration dépasse une valeur seuil. Celle-ci dépend essentiellement du substrat utilisé, des photoproduits formés et du domaine de longueur d'onde d'excitation.

III.3 Effet de la concentration en substances humiques

La présence de matières organiques dissoutes (MOD) dans les eaux de surfaces mais également dans les sols justifie pleinement cette étude. Dans le but d'explorer l'effet de la présence de la matière organique sur le comportement photochimique de pesticides à la surface de sols, nous avons en premier lieu réalisée des études en ajoutant des acides humiques à la kaolinite utilisée comme support modèle. Le choix des substances humiques (SH) qui sont des mélanges complexes de macromolécules de polymères phénoliques repose sur leur capacité à induire la dégradation de nombreux composés organiques [13-16]. Cette dégradation est attribuable aux propriétés photosensibilisatrices des SH qui conduisent par absorption de la lumière solaire [17,18] à la formation d'espèces fortement oxydantes ou réductrices telles que l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyle, les radicaux peroxy, les électrons solvatés.... Il a été également montré que les acides humiques pouvaient induire la transformation de polluants organiques par des processus de transfert d'énergie impliquant les états excités triplet. Ces derniers peuvent jouer un double rôle : i) dégradation des polluants par les espèces réactives formées (Type 1) et ii) oxydation directe des polluants par transfert d'énergie (Type 2).



L'effet des substances humiques sur la photodégradation du carbaryl à la surface de la kaolinite a été étudié pour une épaisseur de 50 μm , avec des quantités variables d'acides humiques (0 à 4 % en masse). La concentration en carbaryl est maintenue constante et égale à

4,0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ et les irradiations ont été faites en suntest. Les cinétiques de dégradation du carbaryl ont été établies pour chaque concentration en substances humiques et les constantes de vitesse de premier ordre k_0 à la surface de l'argile ont été systématiquement déterminées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau IV.4 ci-dessous. Il montre clairement que la constante de vitesse augmente dans un premier temps puis diminue de manière significative lorsque la teneur d'acides humiques (AH) est supérieure à 2-3%.

| Acides Humiques % massique | k_0 h^{-1} |
|-------------------------------|--------------------------|
| 0 | 0,21 |
| 1 | 0,26 |
| 2 | 0,28 |
| 3 | 0,25 |
| 4 | 0,12 |

Tableau IV.4 : Constante de vitesse de premier ordre k_0 en fonction du pourcentage en acide humique dans la kaolinite. $Z = 50 \mu\text{m}$, $[\text{carbaryl}] = 4,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$, irradiation Suntest

Comme le montre le tracé de l'évolution de la constante de vitesse k_0 en fonction du pourcentage massique d'acides humiques (figure IV.8), les deux zones seraient dues à des comportements photochimiques différents des acides humiques :

- Teneurs en acides humiques comprises entre 0 et 2% :

Dans ce domaine et par comparaison avec la situation en absence d'acides humiques, la constante de vitesse augmente de 0,21 h^{-1} à 0,28 h^{-1} , soit un accroissement de 33%. Ceci reflète un effet bénéfique de la présence des acides humiques. Cette augmentation de la constante de vitesse s'explique par la présence dans ces conditions expérimentales de l'excitation directe du carbaryl et d'un effet inducteur des substances humiques (soit de type 1 soit de type 2 soit les deux). La phototransformation induite de pesticides due aux acides humiques a été largement reportée dans la littérature. Elle a été observée par Huster et al. [14] qui ont mis en évidence une amélioration de la photodégradation de deux fongicides (carboxine et oxycarboxine) en présence d'acides humiques et fulviques en solution aqueuse. De la même façon, les résultats obtenus par Kamiya et al. [15] et Aguer et al. [16] sont en bon

accord avec les résultats reportés ici. En effet, ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la constante de vitesse de disparition de différents pesticides était observée en présence d'acides humiques en solution aqueuse.

- Teneurs en acides humiques supérieures à 2 %

Dans ce domaine, la constante de vitesse diminue fortement par rapport à la valeur obtenue pour un pourcentage de 2%. Pour une teneur de 4% cette diminution atteint 36% par rapport à la valeur au maximum. Elle est même plus faible que la valeur obtenue en absence d'acides humiques (diminution de 14%). Ces résultats montrent ainsi un effet fortement inhibiteur de l'introduction des AH dans le milieu.

Trois voies peuvent être avancées pour expliquer et tenir compte de cet effet:

- La première hypothèse repose sur l'augmentation de la capacité d'absorption de la kaolinite dopée en substances humiques qui se comportent alors comme un filtre interne protégeant ainsi le carbaryl de la dégradation photochimique (effet d'écran). Des études réalisées par Si et al. [17] corroborent cette possibilité. En effet, dans leurs travaux sur l'influence des acides humiques sur la dégradation de différents composés (méthylbensulfuron, ...), un effet inhibiteur des acides humiques a été observé lorsque ces derniers sont introduits en quantité importante. En effet, les acides humiques peuvent absorber la lumière dans le domaine des UV-B 280-315 nm et ainsi entrer en compétition avec le polluant organique.
- La seconde hypothèse s'appuie sur une éventuelle réaction d'inhibition (quenching) entre les états excités du carbaryl et les SH par transfert d'énergie ou de charge. De ce fait le processus de photolyse du carbaryl s'en retrouve ainsi diminué.
- La troisième possibilité pourrait être liée à un processus physico-chimique permettant l'adsorption du carbaryl (totalement ou partiellement) sur les substances humiques et donc non disponible pour subir le phénomène de photolyse. Cette hypothèse s'appuie sur des résultats obtenus par Richnow et al.[18] et Si et al.[17] respectivement sur la capacité d'adsorption de

HAP et de méthylbensulfuron sur les substances humiques via la formation de complexes molécules organiques-HS [13,19].

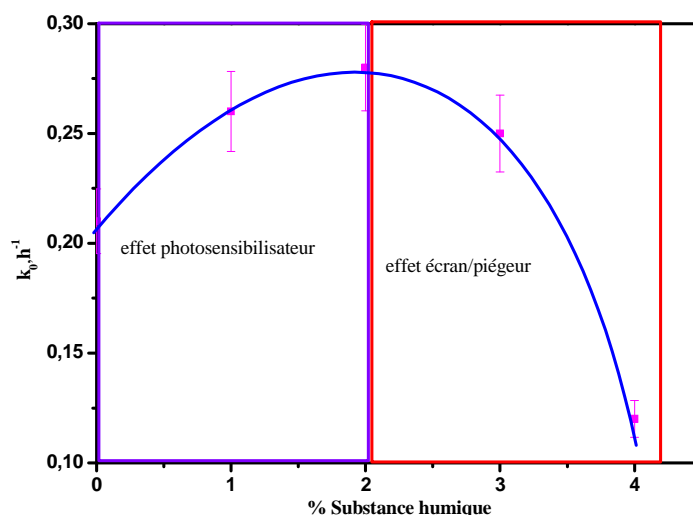


Figure IV.8 : Evolution de constante k_0 en fonction du pourcentage en acide humique

IV. Etudes comparatives : photodégradation de pesticides à la surface de la kaolinite

Plusieurs pesticides de structures chimiques différentes ont fait l'objet d'une étude préliminaire mais ceci à titre comparatif. Dans tous les cas, les caractéristiques spectroscopiques ont été déterminées et les études ont été effectuées sur films de kaolinite afin de déterminer la constante de vitesse à la surface de l'argile k_0 . Les irradiations ont été effectuées en Suntest à la température de 15°C et avec une concentration de substrat constante voisine de 3,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ du substrat. Les résultats sont répertoriés sur le tableau IV.5.

Dans tous les cas étudiés, nous observons un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet dépend fortement de la nature du composé étudié. Ceci traduit fort probablement des interactions différentes entre le composé et la kaolinite. La photodégradation semble également être effective pour tous les substrats. En admettant que le processus photochimique est indépendant de la longueur d'onde d'excitation, nous avons déterminé pour certains de ces composés la valeur du rendement quantique à la surface de la kaolinite. Par comparaison avec les valeurs déterminées en solution, nous observons dans presque tous les cas, une nette augmentation du rendement quantique lorsque l'irradiation est

entreprise à la surface de la kaolinite. L'irradiation sur support solide favorise de manière très importante la photodégradation des polluants organiques.

Ainsi nous pouvons conclure, que l'effet bathochrome associé à l'augmentation du coefficient d'absorption molaire et à l'augmentation du rendement quantique de phototransformation sont des éléments en faveur de la dégradation rapide de pesticides à la surface de supports solides et sous excitation solaire.

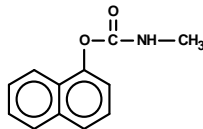
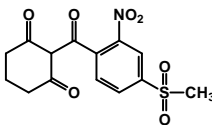
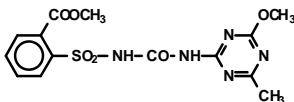
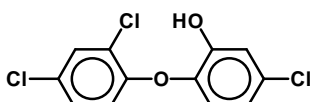
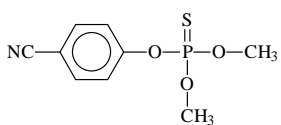
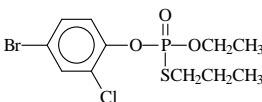
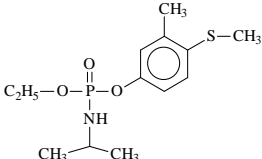
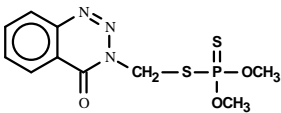
| Pesticide | structure | $\Delta\lambda$ nm | λ_{\max} , nm | ϵ , mol ⁻¹ cm ² | Φ en solution aérée | k_0 min ⁻¹ | Φ sur kaolinite |
|-------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| carbaryl |  | 11 | 287 nm 7,6×10 ⁶ | 0,21×10 ⁻³ | 4,5×10 ⁻³ | 2,4×10 ⁻³ | |
| mésotrione |  | 32 | 300 nm 5,0×10 ⁶ | 0,02×10 ⁻³ | 3,5×10 ⁻³ | 0,5×10 ⁻³ | |
| Methsulfuron méthyl |  | 20 | 290 nm 2,1×10 ⁶ | 3,0×10 ⁻³ | 10 ×10 ⁻³ | 8,0×10 ⁻³ | |
| triclosan |  | 10 | 295 nm 18,0×10 ⁶ | 400×10 ⁻³ | 70×10 ⁻³ | 420×10 ⁻³ | |
| cyanophos |  | 23 | 293 nm 4,5×10 ⁶ | 18×10 ⁻³ | 20×10 ⁻³ | | |
| profenophos |  | 28 | 290 nm 1,5×10 ⁶ | 52×10 ⁻³ | 30 ×10 ⁻³ | | |
| fénamiphos |  | 21 | 301 nm 5,0×10 ⁶ | 30×10 ⁻³ | 6,0×10 ⁻³ | 80×10 ⁻³ | |
| Azinphos méthyl [20] |  | 20 | 300 nm 14,5×10 ³ | 4,2×10 ⁻³ | 4,6×10 ⁻⁴ | 1,4×10 ⁻³ | |

Tableau IV.5 : Caractéristique spectroscopiques et cinétique de certains pesticides à la surface de la kaolinite. Irradiation en Suntest à la concentration de 3,0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$

V Photodégradation du carbaryl à la surface des supports modèles sous forme de poudre

Plusieurs études de dégradation de polluants organiques à la surface de supports solide sont décrites dans la littérature [21-23]. Au cours de ces travaux, il a été montré que plusieurs paramètres peuvent intervenir dans le déroulement des différents processus de dégradation. Parmi ces paramètres, on peut citer la nature du solide (sable, argile etc...), la texture, la granulométrie du support, la composition chimique du solide. Dans cette partie nous allons aborder la dégradation du pesticide carbaryl sur trois supports différents à la fois par leur structure, composition et granulométrie : kaolinite (Kao), silice (Si) et le sable de Fontainebleau (SdF). Les irradiations ont été entreprises avec les supports sous forme de poudre.

Cette étude a été menée dans le but d'appréhender les paramètres du support pouvant influencer le processus de disparition du carbaryl. Les cinétiques de dégradation du carbaryl ont été systématiquement établies et les constantes de vitesse associées ont été déterminées sur chacun des supports. Parallèlement, une caractérisation physique et chimique précise des supports modèles a été réalisée de façon à établir des relations propriétés du support – photodégradabilité du polluant organique.

V.1 Caractérisation des supports modèles utilisés

V.1.1 Surface spécifique et taille des pores

La taille des pores et la surface spécifique des différents supports ont été déterminées par adsorption gazeuse en appliquant respectivement le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) et le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).

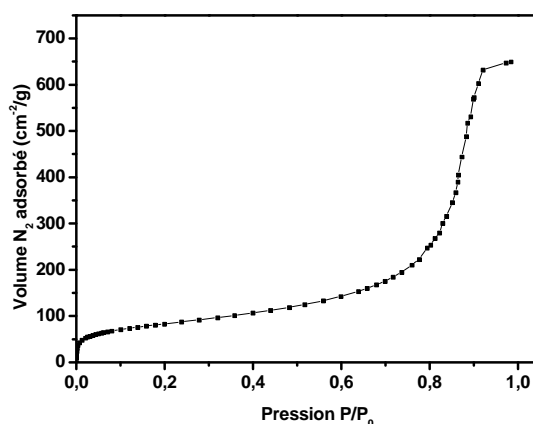


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption du N₂ de la Silice

Le modèle BET utilisé pour la détermination de la surface spécifique s'appuie sur la détermination de l'isotherme d'adsorption comme présentée sur la figure IV.9 (exemple de la silice) en utilisant comme adsorbant l'azote. A partir de ce tracé d'isotherme, la zone de pressions relatives comprise entre les valeurs 0,05 et 0,3 permet, en appliquant le modèle BET, de considérer qu'une seule couche d'adsorbant est présente à la surface du support. Dans ces conditions, la détermination de la surface spécifique ($S_{\text{spec.}}$) peut être effectuée. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau IV.6. Les résultats montrent que, pour les supports étudiés, la surface spécifique dans le cas de la silice est la plus importante et que celle du sable de Fontainebleau est nettement plus faible. La kaolinite utilisée dans le cadre de ce travail présente une surface spécifique intermédiaire.

| Support | Kao | Si | SdF |
|--|-----------|--------|-----------|
| Surface spécifique (m ² /g) | 15,25 | 294,23 | 0,102 |
| Taille des pores (nm) | 30 et 100 | 20 | 40 et 150 |

Tableau IV.6 : Comparaison des caractéristiques physiques des 3 supports modèles

En ce qui concerne la distribution de la taille de pores, Il est possible de la déterminer par application du modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Ce dernier repose sur une analyse de l'isotherme de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. Ensuite, à des intervalles de pression relative, il est admis que le gaz désorbé provient d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pores (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse) et d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche

adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé. Les figure IV.10, présentent la répartition de la taille des pores pour les trois supports modèles étudiés : la kaolinite, la silice et le sable de Fontainebleau.

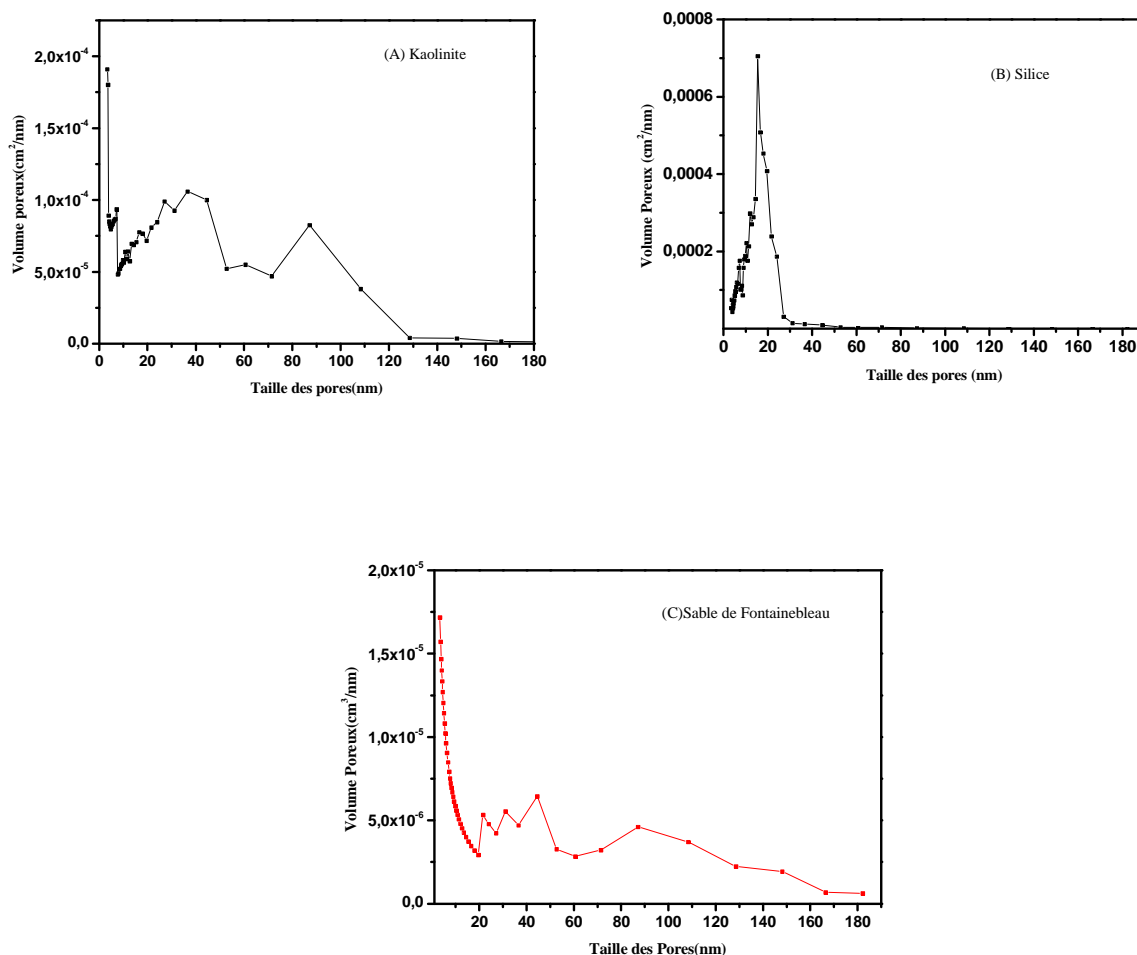


Figure IV.10 : Répartition de la taille des pores (A) Kaolinite, (B) Silice et (C) Sable de Fontainebleau

On peut noter que les répartitions poreuses présentent des différences en terme de distribution en fonction des supports considérés. La figure IV.10B montre que pour la silice, la répartition des diamètres des pores est concentrée autour de 20 nm alors que pour la kaolinite et le sable, la répartition des diamètres des pores est beaucoup moins homogène (figures IV.10A et IV.10C). Les tailles de pores retenues sont situées dans le domaine de 30 nm-100 nm pour la kaolinite et dans le domaine 40 – 160 nm pour le sable de Fontainebleau. Le tableau IV.6 suivant répertorie l'ensemble des résultats obtenus par adsorption gazeuse.

D'après ces premiers résultats, nous pouvons constater que la silice est le composé qui présente la plus grande surface d'échange alors que la kaolinite et le sable de Fontainebleau

en particulier possèdent des surfaces d'échange plus faibles. Par ailleurs, la silice présente majoritairement des mésopores ($2 \leq \phi \leq 50$ nm) alors que les autres supports contiennent des pores de plus grande taille méso et macropores ($\phi > 50$ nm).

V.1.2 Taille des particules

La distribution de la taille des particules a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser, modèle Mastersizer S distribué par Malvern Instruments. Ces mesures ont été faites en phase sèche. Le grand avantage de la voie sèche est (i) d'éviter la division de l'échantillon, (ii) de s'affranchir des problèmes de solubilité, (iii) d'éviter la formation d'agglomérats du fait de l'air comprimé (pression 0 à 4 bars).

Le tableau IV.7 répertorie la valeur maximale obtenue à partir de la répartition de la taille des particules pour chaque support modèle. Ces analyses ont été faites sur les échantillons (voie sèche) après un passage à l'étuve et au dessiccateur. Dans tous les cas, la quantité d'échantillon utilisé était d'environ 3 g.

| Supports modèles | Taille des particules (μm) |
|------------------------|--|
| Kaolinite | 5 |
| Silice | 20 |
| Sable de Fontainebleau | 310 |

Tableau IV.7 : Taille des particules pour les 3 supports modèles

La figure IV.11 montre la distribution de la taille des particules pour le sable de Fontainebleau. Elle a été obtenue à partir du pourcentage du volume passant et après une opération obtenue par soustraction de volumes passants en fonction de la taille des particules.

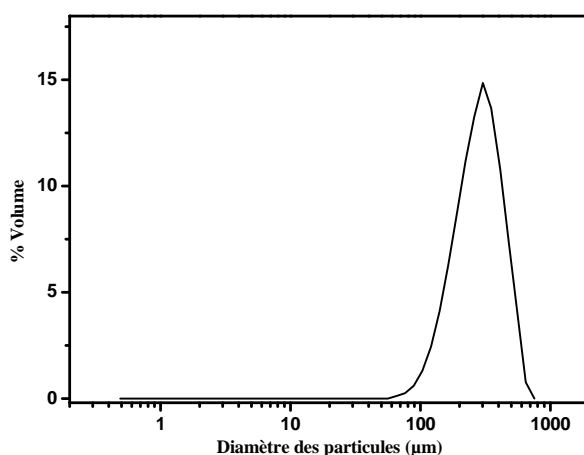


Figure IV.11 : Distribution de la taille des particules pour le Sable de Fontainebleau

Elle montre que la distribution de taille des particules pour le sable de Fontainebleau possède un maximum centré autour de la valeur de 300 μm .

V.2 Composition chimique des supports modèles

La composition chimique des différents supports modèles a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X à l'aide d'un spectromètre de type Bruker. Le tableau IV.8 suivant, montre la composition chimique de chacun des modèles supports qui ont été analysés sans préparation préalable par dépôt sur un film de Mylar.

| Composition chimique (%) | Kaolinite | Silice | Sable de Fontainebleau |
|--------------------------------|-----------|--------|------------------------|
| SiO ₂ | 52,93 | 99,52 | 97,33 |
| Al ₂ O ₃ | 42,93 | 0,12 | 1,43 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,96 | 0 | 0,016 |
| TiO ₂ | 0,49 | 0,017 | 0,056 |
| CaO | 0,10 | 0,22 | 0,02 |

Tableau IV.8 : Composition chimique des 3 modèles supports

On peut noter que les trois supports modèles sont majoritairement constitués de silice voire presque exclusivement pour la silice et le sable de Fontainebleau. Néanmoins, la kaolinite présente une proportion importante d'alumine (environ 43%) alors que ce minéral est négligeable dans les autres supports (silice et sable de Fontainebleau). Enfin, les autres éléments, tels que le TiO₂, Fe₂O₃, sont présents à l'état de traces (<1%) dans les trois supports.

La présence de dioxyde de titane et d'oxyde de fer en quantité plus importante dans la kaolinite peut jouer un rôle important sur la photochimie de composés organiques compte-tenu des propriétés photoinductrices de ce type de composés.

V.3 Photodégradation du carbaryl dans les différents supports modèles

Lors de cette étude, le système d'irradiation utilisé est le même que celui utilisé précédemment (SunTest) mais la préparation des échantillons présente quelques différences par rapport à celles mise en œuvre jusqu'à présent. En effet, la photodégradation du carbaryl sur les différents supports a été étudiée sur des lames de 1 mm d'épaisseur obtenue après dépôt de poudre contenant le carbaryl. Ce dernier a été déposé dans un premier temps à l'aide d'une solution dans le méthanol. Le solvant est évaporé à température ambiante. A la fin du processus, le polluant organique se retrouve déposé sur le support solide sous forme de cristaux. Dans tous les cas la quantité déposée en carbaryl est égale à $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

Le suivi de la dégradation sous irradiation en Suntest du carbaryl est obtenu par des analyses HPLC, les cinétiques de disparition du carbaryl sur les différents supports sont présentées sur la figure IV.12. Les points indiqués ont été obtenus à partir d'au moins deux échantillons irradiés simultanément. Dans tous les cas, la disparition du carbaryl est efficace. Une conversion d'environ 30% est obtenue au bout de 4,5 h avec la kaolinite, 3,5 h pour la silice et le sable de Fontainebleau.

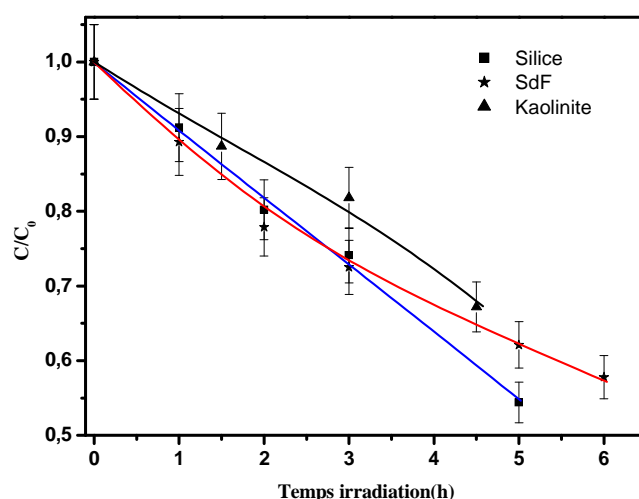


Figure IV.12 : Evolution de la quantité du carbaryl imprégné dans la silice (■), dans le sable de Fontainebleau (★) et dans la kaolinite (▲) sous forme de poudre, sous irradiation en Suntest, $[carb] = 0,5 \text{ mg.g}^{-1}$

Les constantes de vitesse associées à la disparition du carbaryl sur les trois supports ont pu être déterminées, toutes les cinétiques de disparition du carbaryl suivent une cinétique de premier ordre apparent. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.9 ainsi que le temps nécessaire pour obtenir un pourcentage de disparition de carbaryl de 30%.

| Support | k (h ⁻¹) | % disparition après 4,5h d'irradiation |
|-----------|----------------------|--|
| Kaolinite | 0,075 | 30 |
| Silice | 0,114 | 46 |
| SdF | 0,096 | 35 |

Tableau IV.9 : Constante de vitesse de disparition du carbaryl imprégné sous forme de poudre, irradiation en Suntest, [carb]= 0,5 mg.g⁻¹

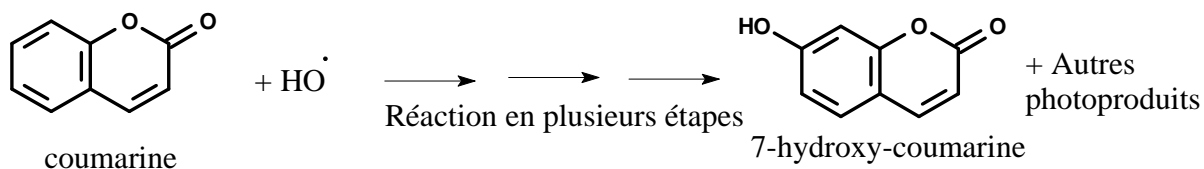
On remarque que la vitesse de dégradation du carbaryl sur la silice est plus rapide que sur la kaolinite et le sable de fontainebleau. La valeur élevée de la surface spécifique de la silice (294,23 m² .g⁻¹) est probablement en faveur d'une meilleure efficacité de la dégradation. Celle-ci permet probablement une meilleure répartition et dispersion du carbaryl sur le support solide. Cet aspect favorise l'accessibilité de la lumière incidente et minimise l'effet d'écran précédemment établi. La surface spécifique semble être un facteur important dans l'évolution du processus de dégradation. Cependant, l'analyse des vitesses obtenues avec les trois supports, montre que d'autres paramètres sont certainement impliqués.

V.4 Propriétés photoinductrices des supports solides

Lors de l'étude de la composition chimique des trois supports, il est montré que la quantité de dioxyde de titane ainsi que l'oxyde de fer Fe₂O₃ est loin d'être négligeable. L'implication de ces substances dans la dégradation du carbaryl par le biais d'un effet photocatalytique est un processus fortement possible. Sous absorption d'un photon ces photocatalyseurs sont connus pour produire des espèces réactives fortement oxydantes : les radicaux hydroxyles [•]OH. Ces dernières sont capables de réagir avec pratiquement tous les composés organiques et ceci avec des constantes de vitesse élevées [24,25].

L'étude des propriétés photoinductrices des supports solides (silice, sable de Fontainebleau et kaolinite) a été entreprise afin de mettre en évidence la formation de ces radicaux hydroxyle. Cette série d'expériences a été réalisée en plaçant les solides en suspension dans de l'eau, en présence de coumarine, en milieu aéré et sous irradiation à 365

nm. La longueur d'onde d'irradiation a été choisie pour permettre une irradiation sélective du support solide sans toucher la coumarine. La réaction des radicaux hydroxyle sur la coumarine conduit à la formation de plusieurs composés dont la 7-hydroxycoumarine (7-HC).



La 7-hydroxycoumarine (7-HC) est un composé qui présente un phénomène de fluorescence important. Le spectre d'émission de fluorescence présente un maximum à 456 nm [26]. Dans un premier temps, l'expérience a été réalisée avec l'un des supports modèles : la silice. L'évolution du spectre fluorescence de la solution en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la figure IV.13. Elle montre clairement la formation d'un composé fluorescent dès les premiers instants de l'irradiation. L'émission initiale vers 390 nm, est due à la présence de la coumarine. L'apparition de la 7-hydroxycoumarine est caractérisée par l'apparition d'une bande d'émission à plus grande longueur d'onde dont le maximum est situé à environ 456 nm.

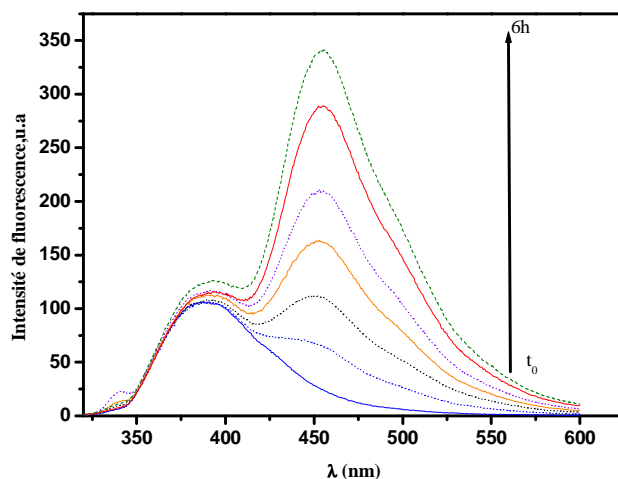


Figure IV.13 : Evolution du spectre de fluorescence au cours de l'irradiation d'une suspension de silice ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de coumarine ($c = 9,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) - $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

Dans nos conditions expérimentales, la formation des radicaux hydroxyle est également confirmée dans le cas des deux autres supports (figure IV.14). La vitesse de formation des radicaux hydroxyle est plus faible avec la kaolinite alors que cette argile contient le plus grand

pourcentage de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer. Un facteur d'environ 2 est obtenu lorsqu'on compare la vitesse initiale de formation des radicaux hydroxyle avec la silice et celle déterminée avec la kaolinite. Il semble donc que cette formation ait une source différente.

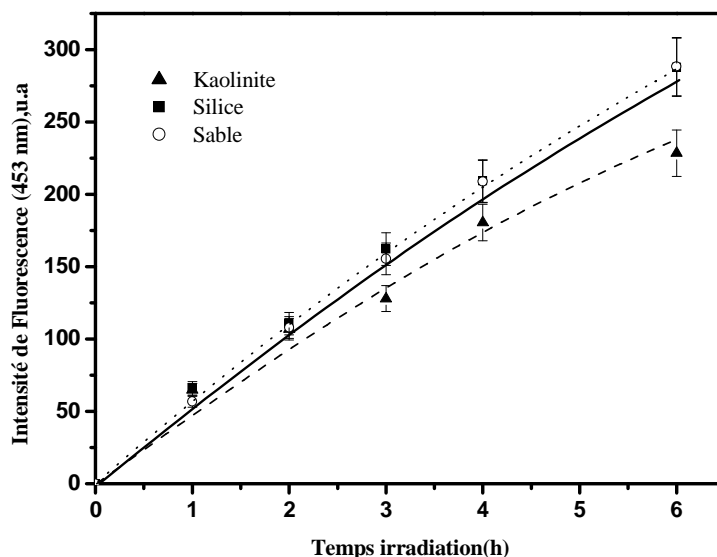
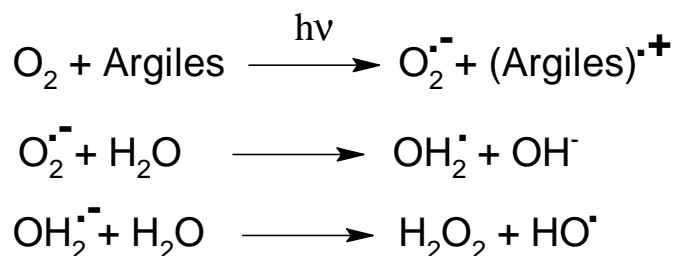


Figure IV.14 : Intensité de la fluorescence à 456 nm au cours de l'irradiation de suspension des différents solides ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de coumarine ($c = 9,41 \times 10^{-4} \text{ M}$)- $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

Ce résultat est en accord avec ceux présentés dans la littérature [27] où la capacité des argiles à produire les radicaux hydroxyle a été démontrée. Une réaction de transfert d'électron impliquant l'oxygène moléculaire et l'argile proposée par Katagi et al.[27] semble être une voie tout à fait envisageable :



V.5 Photoproduits du carbaryl issus des trois supports

L'irradiation du carbaryl déposé sur les supports solides (kaolinite, silice et sable de Fontainebleau) conduit à sa disparition et à la formation de plusieurs photoproduits. Certains

de ces produits ont pu facilement être détectés par HPLC alors que d'autres ont pu être mis en évidence uniquement par une méthode beaucoup plus sensible : HPLC/MS

V.5.1 Etude analytique par HPLC

Après irradiation d'un mélange à $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$ en Suntest et à la surface de la silice, le chromatogramme type correspondant à une conversion de 25% du carbaryl est présenté sur la figure IV.15. Il montre la formation principale d'un produit P1 dont le temps de rétention (13,4 min) est inférieur à celui du carbaryl et d'un second produit P2 avec un temps de rétention supérieur (14,2 min). Un gradient d'élution décrit dans la partie expérimentale a été appliqué pour obtenir une bonne séparation de ces photoproduits.

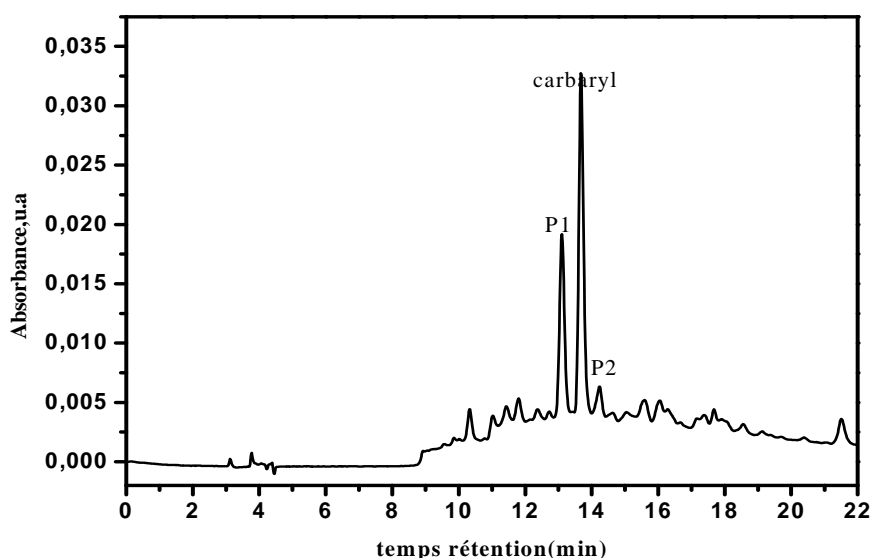


Figure IV.15 : Chromatogramme HPLC d'une poudre de silice imprégnée de carbaryl ($0,5 \text{ mg.g}^{-1}$) irradiée en Suntest pendant 3h

Ces deux principaux photoproduits ont pu être formellement élucidés et quantifiés en co-injectant des composés commerciaux à une concentration déterminée. Le produit P1 correspond au 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone et le produit P2 au 1-naphtol. Le tableau IV.10 ci-dessous regroupe les temps de rétention et la structure des composés correspondants. L'analyse HPLC de l'échantillon avant irradiation montre que le produit P2 est présent en petite quantité. Il semble donc se former en partie à l'abri de la lumière par hydrolyse du carbaryl [2,28].

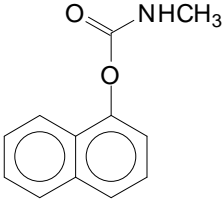
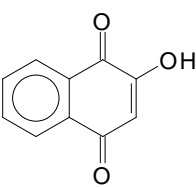
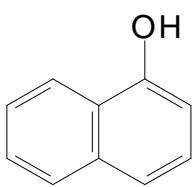
| Produit | Carbaryl | 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone (P1) | 1-naphtol (P2) |
|-------------------|---|---|---|
| $t_r(\text{min})$ | 13,6 | 13,4 | 14,2 |
| Structure |  |  |  |

Tableau IV.10 : Structure du carbaryl et des deux photoproduits P1 et P2 détectés par HPLC

La figure IV.16 suivante montre les cinétiques d'évolution des ces deux photoproduits. On peut remarquer que la concentration du 1-naphtol décroît au cours du temps d'irradiation. Dans nos conditions expérimentales et malgré la faible absorption de composé, sa transformation photochimique semble être efficace.

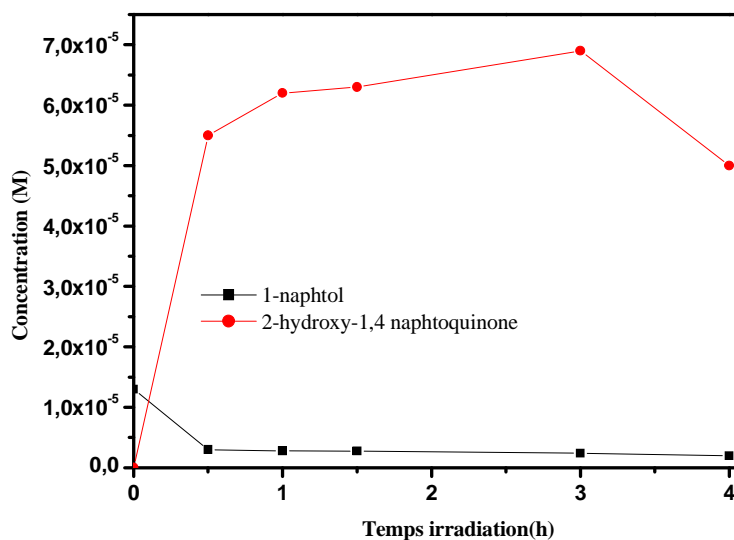
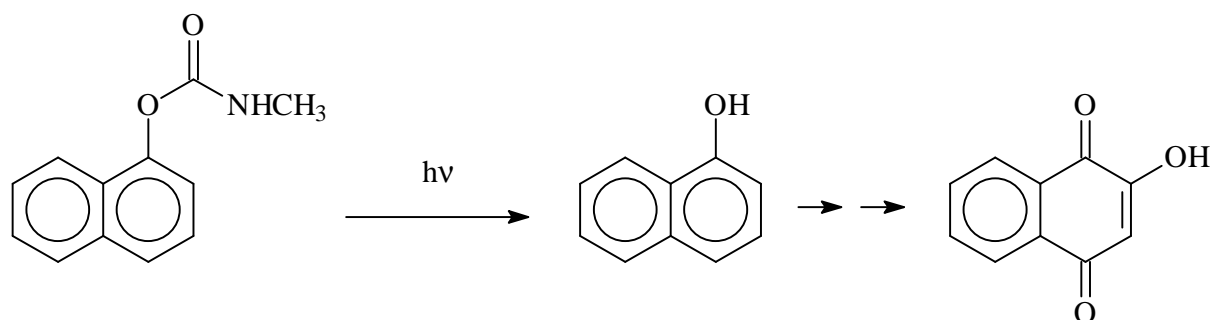


Figure IV.16 : Cinétique de formation du 1-naphtol et du 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone sous irradiation d'une poudre de silice imprégnée de carbaryl (0,5 mg.g⁻¹) irradiée en Suntest

En ce qui concerne la 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone, ce composé se forme sans aucune période d'induction et s'accumule au fur et à mesure de l'irradiation jusqu'à atteindre un

maximum de $7,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ après 3 h d'irradiation. Pour des irradiations prolongées, sa concentration diminue sensiblement due probablement à sa transformation photochimique.

La formation du 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone dès le début de l'irradiation semble indiquer que ce produit de dégradation est un produit primaire. Etant donnée sa structure chimique complexe, sa formation en une seule étape à partir du carbaryl est très délicate. Il semble donc que ce produit se forme très rapidement à partir d'un composé précurseur généré par un processus primaire. Des études antérieures ont montré que la formation du 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone est issue de la dégradation du 1-naphtol [3].



L'analyse quantitative après irradiation montre que cette voie de transformation du carbaryl est la voie majoritaire car au bout de 1 h d'irradiation la concentration de 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone formé ($7,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) explique plus de 80% de la conversion du carbaryl. Pour des irradiations prolongées, le 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone subit à son tour une phototransformation non négligeable.

Dans le but, d'effectuer une analyse qualitative plus poussée, nous avons utilisé la chromatographie HPLC associée à la spectrométrie de masse. Etant donnée sa sensibilité, cette technique permet de détecter les photoproduits présents en petites quantités et qui n'ont pas pu être mis en évidence par une simple analyse chromatographique avec détection UV.

V.5.2 Etude analytique par HPLC –MS

L'étude analytique par HPLC/MS a pu être réalisée sur les trois supports étudiés : kaolinite, silice et sable de Fontainebleau. Etant donnée la similitude des résultats, nous présenterons ici que les résultats obtenus sur le support silice. Les chromatogrammes représentés sur la figure IV.17 donnent l'évolution de la composition du mélange

carbaryl/silice à la concentration de $0,5 \text{ mg g}^{-1}$ sous irradiation au suntest. Les échantillons ont été systématiquement analysés en mode positif et en mode négatif. Seul le mode positif a permis la détection du produit initial et de la majorité des photoproduits formés.

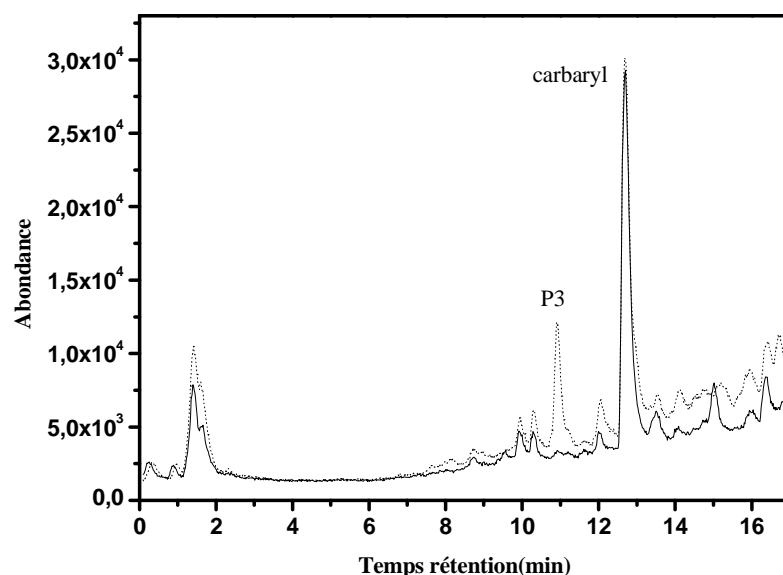


Figure IV.17 : Chromatogramme LC/MS en mode positif obtenus par irradiation d'une poudre de silice imprégnée de carbaryl ($c = 0,5 \text{ mg.g}^{-1}$) irradiée en Suntest
(-) : mélange initial, (...): après 1 heure d'irradiation

Au cours de l'irradiation la disparition du carbaryl est efficace. Une conversion d'environ 20% est obtenue après 1 h d'irradiation. Le spectre de masse du carbaryl en mode positif au temps de rétention 12,7 min est donné sur la figure IV.18. Il montre la présence d'un ion moléculaire à 202 correspondant à $M+1$, d'un ion moléculaire à 224 correspondant à $M+23$ ($M+\text{Na}^+$) observé pour pratiquement tous les pics moléculaires) et d'un fragment à 145. Ce dernier est obtenu par fragmentation du pic moléculaire 202 et dont le processus proposé est présenté ci-dessous.

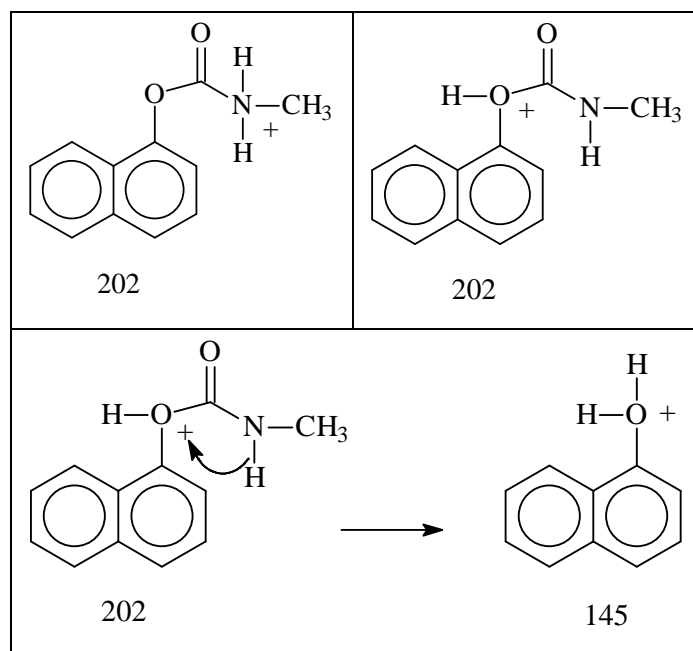
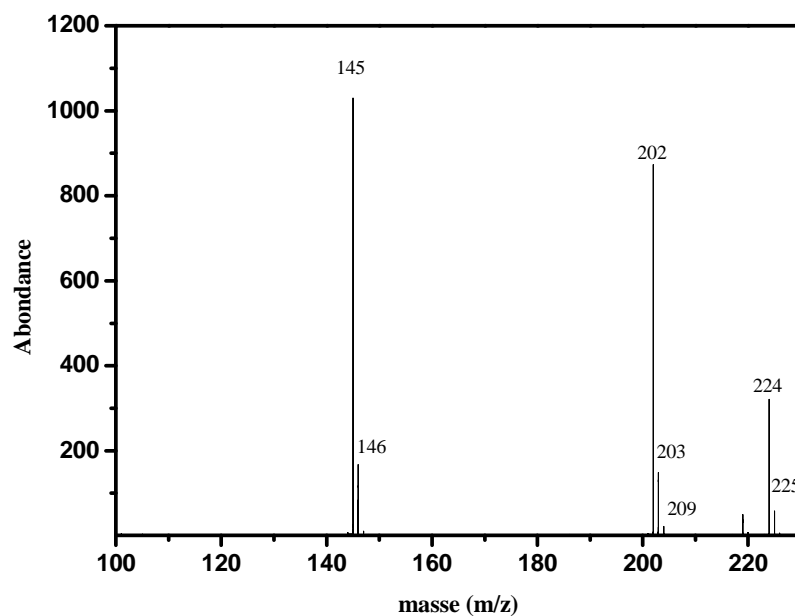


Figure IV.18 : Spectre de masse du carbaryl en mode positif à $t_{\text{rétention}} = 12,7 \text{ min}$ et possibles interprétations des ions observés

La comparaison du chromatogramme initial et du chromatogramme obtenu après 1 h d'irradiation montre la formation de plusieurs photoproduits dont un principal au temps de rétention de 10,9 min (P3). Son spectre de masse est donné sur la figure IV.19.

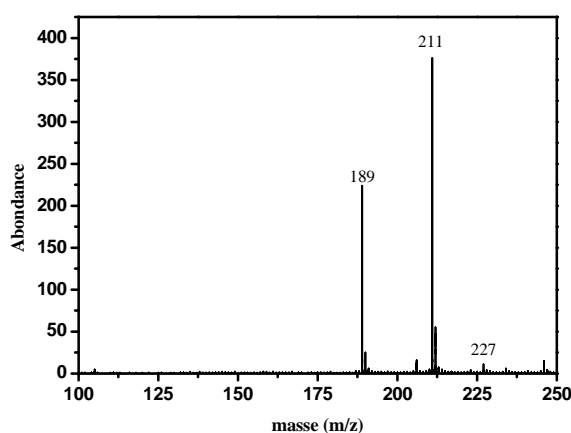
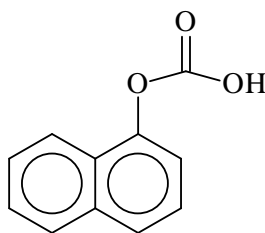


Figure IV.19 : Spectre de masse du photoproduit P3 à $t_{\text{rétention}} = 10,9 \text{ min}$

Il présente un ion moléculaire $M+1 = 189$, et deux autres ion à $M+23$ ($M+\text{Na}^+$) = 211 et à $M+39$ ($M+\text{K}^+$) = 227. Le composé le plus en adéquation avec ce spectre de masse serait hydrogénocarbonate de 1-naphtyl (P3).



Hydrogénocarbonate de 1-naphtyl (P3)

Une analyse plus fine par LC/MS/MS devrait permettre de confirmer la structure chimique d'un tel composé.

L'analyse sélective par masse nous a permis de détecter plusieurs autres composés. Ces derniers qui sont probablement présents à l'état de traces permettront de dresser un schéma complet de phototransformation du carbaryl à la surface d'argile ou de silice.

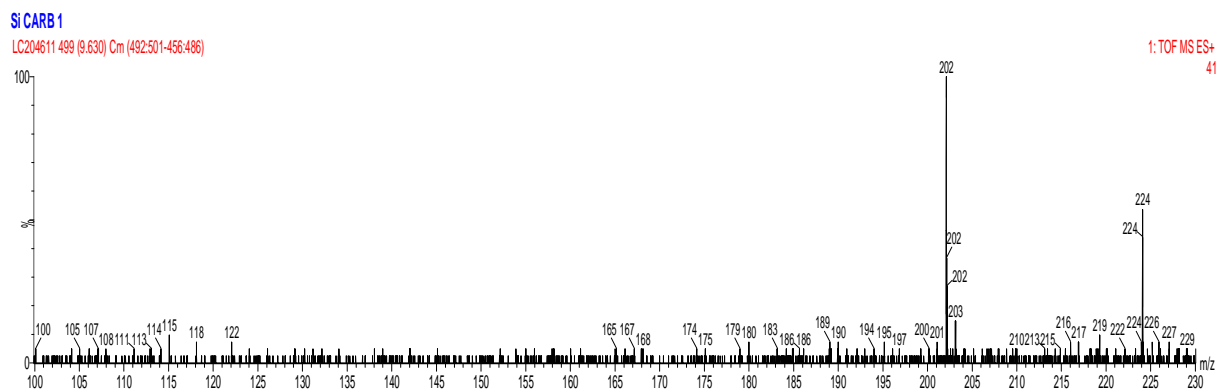
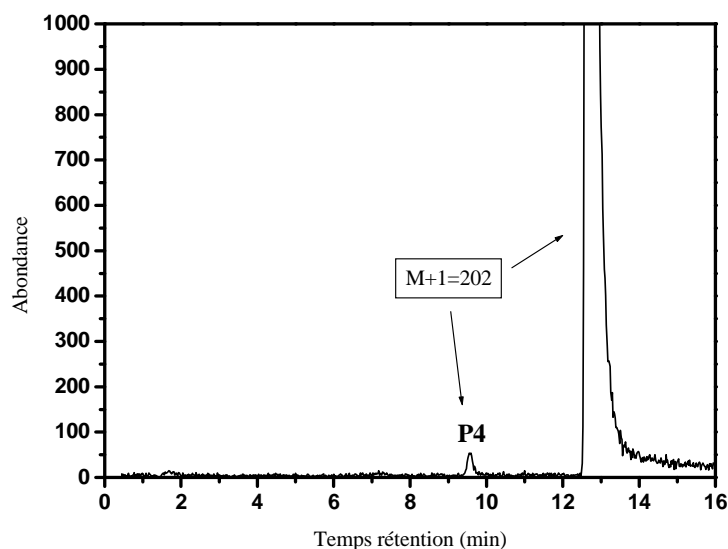
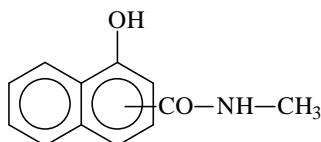


Figure IV.20 : Spectre de masse du photoproduit à $t_{\text{rétention}} = 9,55 \text{ min}$

Comme le montre la figure IV.20, l'analyse à $m/z = 202$ montre la présence de deux composés : le carbaryl et un composé (P4) de temps de rétention de 9,55 min. Ce dernier présente un spectre de masse identique à celui du carbaryl et peut être considéré comme son isomère. La formule chimique suivante peut être ainsi proposée.



P4

En plus de ces composés, la présence de nombreux autres produits (P5 à P9) a pu être mise en évidence. Le tableau IV.11 ci-dessous répertorie l'ensemble de ces produits avec les structures proposées:

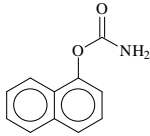
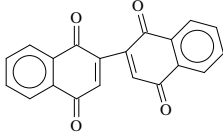
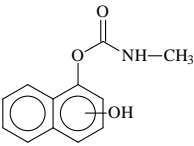
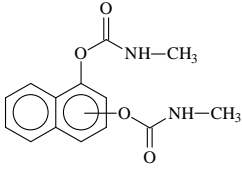
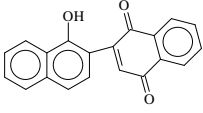
| t_{ret} (min) | M+1 | Structure proposée | t_{ret} (min) | M+1 | Structure proposée |
|---------------------------|-----|--|---------------------------|-----|--|
| 8,2 | 188 |  P5 | 14,7 | 315 |  P8 |
| 9,2 | 218 |  P6 | 19,16 | 275 |  P9 |
| 12,97 | 301 |  P7 | | | |

Tableau IV.11 : Photoproduits P5, P6, P7, P8 et P9 détectés par LC/MS

Il est très important de noter que plusieurs autres photoproduits de masses élevées ont également été détectés dans nos conditions expérimentales suggérant la formation de dimères ou d'oligomères.

V.6 Evolution de l'inhibition de l'Acétylcholinestérase

La phototransformation de pesticides, sous excitation lumineuse, en solution aqueuse ou déposés à la surface de supports solides peut générer des sous produits qui peuvent s'accumuler dans le milieu. En fonction de la nature de ces produits, une éventuelle augmentation de la toxicité dans le milieu peut être observée. Cette situation est rencontrée lorsque les composés formés sont plus toxiques que le produit de départ.

Etant donné que le carbaryl appartient à la famille des carbamates, sa toxicité peut être facilement suivie par l'inhibition d'une enzyme présente dans le système nerveux de nombreux organismes : l'acétylcholinestérase (AChE).

L'évolution de l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase (AChE) dans la solution de carbaryl en fonction du temps, a été étudiée en utilisant une méthode spectroscopique. Ce suivi a été réalisé lors de l'irradiation de films de carbaryl déposé sur la kaolinite d'une épaisseur d'environ 100 μm . La procédure complète est décrite dans la partie expérimentale. La cinétique de disparition du carbaryl ainsi que celle de l'inhibition enzymatique sont représentées sur la figure IV.21.

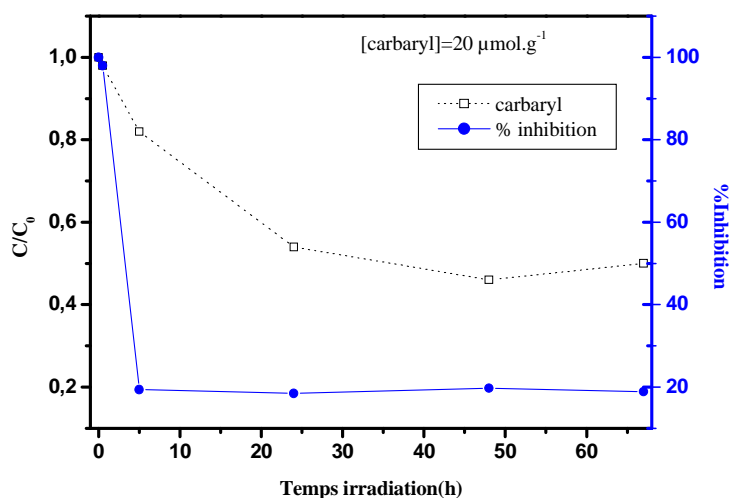


Figure IV.21 : Inhibition de l'AchE en fonction du temps d'irradiation en Suntest- irradiation de mélange carbaryl/kaolinite ($c = 20 \mu\text{mol.g}^{-1}$), film de $100 \mu\text{m}$

On remarque que l'inhibition de l'enzyme diminue de façon très significative au cours de l'irradiation et ceci dès les premiers instants de l'irradiation. L'inhibition minimale est obtenue au bout de 5 heures d'irradiation. Aucune évolution n'est observée au-delà de ce temps d'irradiation. Ce résultat montre que les produits formés dès les premiers instants d'irradiation sont largement responsables de cette perte d'inhibition. Il s'agit très probablement du 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone qui est le produit majoritaire et qui s'accumule dans le milieu. Sous irradiation prolongée, ce dernier diminue à son tour ce qui est en bon accord avec une stabilité de la toxicité après 5 heures d'irradiation environ.

V.7 Discussion et mécanisme

L'étude de la photodégradation du carbaryl sur différents supports modèles : kaolinite, sable de Fontainebleau et silice) et sous forme de poudre s'est avérée complexe. En effet, plusieurs paramètres semblent jouer un rôle majeur dans le processus de dégradation du carbaryl notamment la nature du support, sa texture et sa composition chimique.

L'analyse chimique des supports a permis de montrer la présence de composés susceptibles de jouer un rôle photocatalytique et ainsi jouer un rôle majeur dans la dégradation du carbaryl : le dioxyde de titane et les oxydes de fer. L'irradiation de ces photocatalyseurs permet la formation de radicaux hydroxyle, espèces fortement réactives. Dans certains cas, le support lui-même peut participer à la production de ces radicaux

hydroxyle comme cela a été démontré précédemment par Katagi et al. [29]. Dans le cas de tous les supports, la formation de radicaux hydroxyles a été clairement mise en évidence par piégeage avec la coumarine permettant ainsi la formation d'un produit fortement fluorescent : la 7-hydroxycoumarine.

L'influence de la composition du support sur la dégradation du carbaryl est en accord avec une étude réalisée par Tajeddine et al. [30] qui a mis en évidence que la présence de fer (rajouté) dans les argiles conduisait à une diminution de la dégradation du composé organique par compétition d'absorption. Une étude antérieure réalisée par David et Boule [31,32] avait permis de montrer l'inefficacité de la photodégradation de l'anthracène sur un oxyde de fer (Fe_2O_3) du fait de l'absorption majoritaire de la lumière par le support.

A cours de cette étude, la caractérisation physique des supports a conduit à la détermination de la taille des particules, au diamètre moyen des pores ainsi qu'à celui des particules. Contrairement aux résultats obtenus par Zertal et al. [33] et par Jirkovski et al. [34] qui ont montré que plus la taille des particules de sables est importante, plus la vitesse de dégradation est rapide, nous observons dans notre cas un comportement quelque peu différent. En effet, la dégradation du carbaryl est plus importante dans le cas de la silice par rapport au sable de Fontainebleau alors que le diamètre des particules de silice est 15 fois moins important que celui du sable. Ceci semble indiquer que dans notre étude, la contribution de la taille des particules est minoritaire dans le processus de photodégradation.

La structure en feuillet de la kaolinite bien différente de celle de la silice ou du sable de Fontainebleau, doit jouer un rôle important dans le processus. On peut considérer que des molécules de carbaryl puissent s'adsorber et s'insérer dans l'espace interfeuillet. Ceci aurait pour conséquence, si l'on s'appuie sur des résultats obtenus par Katagi et al [27] lors de l'étude de la photodégradation du méthyl tolclofos sur la kaolinite et la montmorillonite, une plus faible dégradation du carbaryl sur la kaolinite. En effet, ce phénomène peut s'expliquer par une photodégradation plus rapide du carbaryl en surface comparée à celle dans l'espace inter-feuillet.

Tous ces résultats montre la dégradation du carbaryl ne peut être facilement connecté à un paramètre donnée mais que l'ensemble de ces paramètres joue un rôle dans la dégradation photochimique observée. L'intervention des divers paramètres peut se faire à travers des processus physiques : adsorption, absorption, pénétration de la lumière mais également à travers des processus chimiques : production d'espèces réactives de différentes natures.

L'étude analytique par HPLC et par HPLC/MS, d'un mélange carbaryl/support solide en phase sèche a permis de mettre en évidence la formation de nombreux photoproduits de dégradation. Etant donné le recouvrement du spectre d'absorption du carbaryl et du spectre d'émission de la source lumineuse utilisée en Suntest, nous pouvons conclure que ces photoproduits proviennent essentiellement de la phototransformation sous excitation directe. Cependant, l'intervention d'un processus induit est tout à fait possible puisque nous avons mis en évidence le rôle de certains constituants du support solide et du support lui-même dans la production d'espèces réactives tels que les radicaux hydroxyle.

Nous allons proposer ci-dessous les processus de formation des différents produits en nous appuyant sur les résultats de la littérature et sur les différentes évolutions cinétiques obtenues lors de cette étude.

Formation du produit P1 et P2

La formation du produit P2 (le 1-naphtol), présent également comme impureté avant irradiation peut s'expliquer par une réaction de photohydrolyse à la surface du support solide. Comme les études sont effectuées en phase sèche, ce produit est présent de façon minoritaire et disparaît à son tour et selon un processus d'oxydation en plusieurs étapes au profit du produit P1 (le 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone) [3] (figure IV.22). Ce dernier produit est le composé majoritaire formé. Il représente dans nos conditions expérimentales, plus de 80% de la conversion du carbaryl. Nous n'avons pas pu détecter les produits intermédiaires qui interviennent dans ce dernier processus.

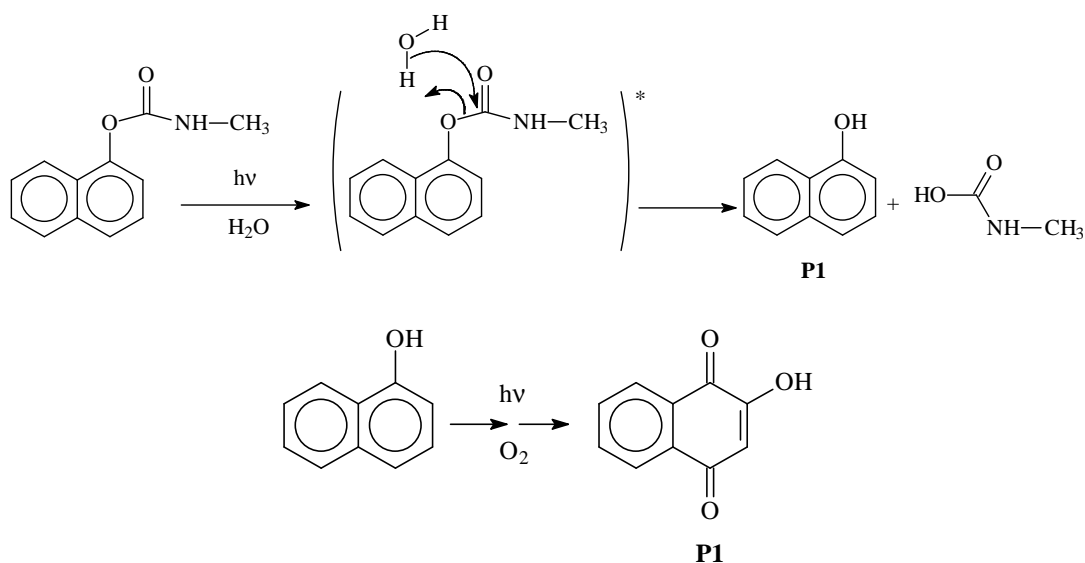
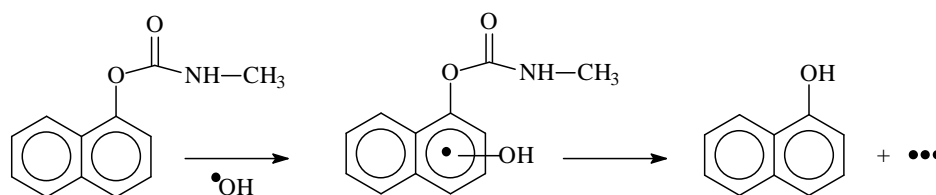


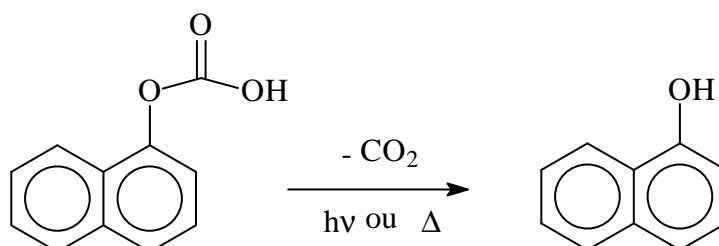
Figure IV.22 : Mécanisme de formation du 1-naphtol et de la 2-hydroxy-1,4 naphtoquinone

La formation du 1-naphtol peut également se produire à partir du radical hydroxyle mais ce processus demeure minoritaire dans nos conditions expérimentales.



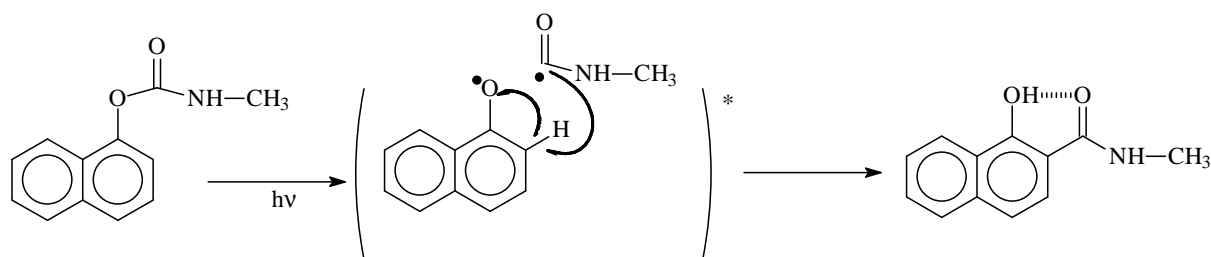
Formation du produit P3 et P5

La formation du produit P3 (l'acide carbonique de 1-naphtyl), un produit détecté uniquement par HPLC/MS se produit fort probablement par une réaction de photohydrolyse au niveau de la fonction carbamate. Ce dernier permet contribuer à la formation du 1-naphtol (P2) par un processus de décarboxylation photochimique ou thermique. Cette même réaction d'hydrolyse impliquant la liaison NH-CH₃ pourrait expliquer la formation du photoproduit P5.



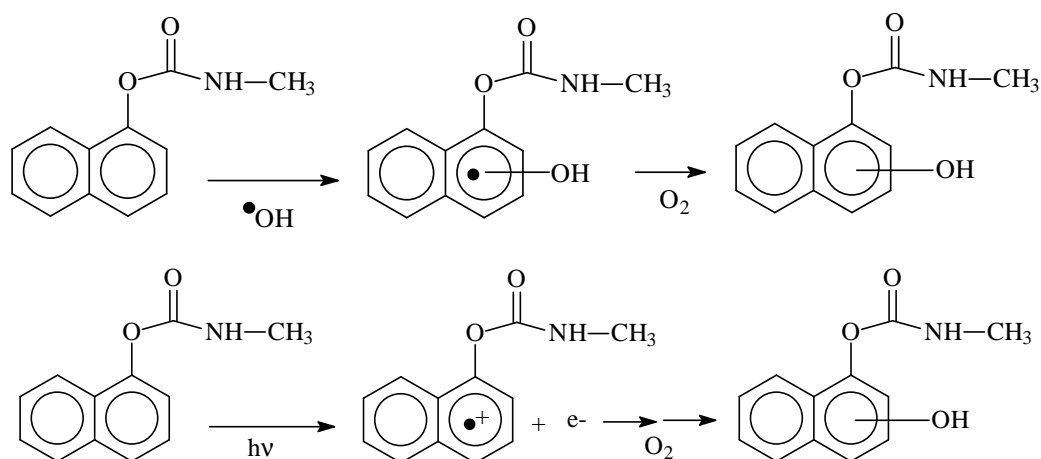
Formation du produit P4

Le produit P4 est un composé isomère au carbaryl. Il s'agit probablement d'un composé formé par la réaction de Photo Fries à partir de l'état excité du carbaryl. Cette réactivité intramoléculaire se produit par l'intermédiaire d'un processus radicalaire. Dans nos conditions expérimentales, un seul composé a été observé dû probablement à l'interaction entre le groupement carbonyle et la fonction hydroxyle qui permet une stabilisation de la structure.



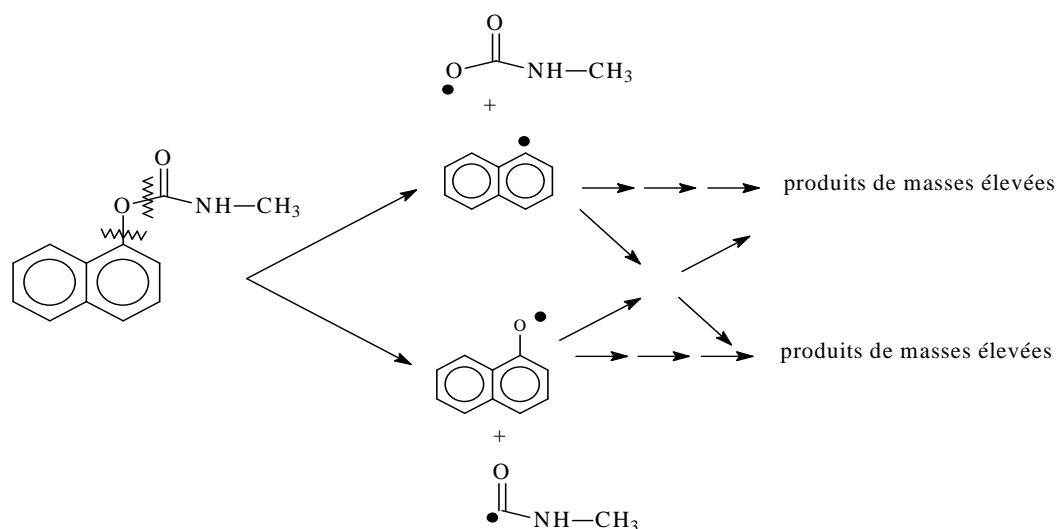
Formation du produit P6

Le produit P6 est un produit d'hydroxylation au niveau du noyau aromatique. Sa formation pourrait être due à l'implication des radicaux hydroxyles formés au cours de l'irradiation et qui ont été clairement mis en évidence par piégeage avec la coumarine. Elle pourrait également se produire par photo éjection d'électron conduisant à la formation d'un radical cation. Ce dernier, en présence d'oxygène pourrait conduire à la formation du composé hydroxylé.



Ces résultats montrent que les processus de dégradation à la surface de supports solides sont essentiellement des réactions d'oxydation, d'élimination ou de réarrangement en accord avec les résultats de la littérature lors d'étude à la surface du sable [34]. Même en phase sèche, les réactions de photohydrolyse sont toujours possibles et impliquent plusieurs types de liaison de la molécule.

Comme l'ont montré les analyses HPLC/MS, la formation de plusieurs produits de masses élevées a également pu être mise en évidence. Ceci suggère fortement l'implication de processus radicalaires. La recombinaison des différents radicaux, conduisant à la formation de dimère ou d'oligomères [35], serait favorisée par la proximité des molécules de carbaryl à la surface de supports solides. Etant donnée la structure du carbaryl et des nombreuses possibilités de scissions homolytiques, plusieurs types de recombinaison sont possibles. Cette réactivité radicalaire sera également favorisée par l'augmentation de la concentration du composé déposé jusqu'à une concentration limite pour laquelle l'effet d'écran observé défavorise à la photodégradation.



D'autres facteurs peuvent jouer un rôle, comme l'influence de l'oxygène singulet [36,37] à la surface de la silice.

Références Bibliographiques

[1] **Phototransformation of carbaryl in aqueous solution: Laser-flash photolysis and steady state studies**

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 156, Issues 1-3, 2003, Pages 9-14

Brahmia O., Richard C.

[2] **Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous TiO₂ suspensions containing surfactants**

Chemosphere, Volume 39, Issue 3, 1999, Pages 493-502

Bianco Prevot A., Pramauro E., de la Guardian M.

[3] **Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous containing TiO₂ suspensions**

Environment Science of Technology, Volume 31, Issue 11, 1997, Pages 3126-3131

Bianco Prevot A., Pramauro E., de la Guardian M., Brizzolesi G.

[4] **Studies on the persistence of some carbamate insecticides in the aquatic environment-I: Hydrolysis of sevin, baygon, pyrolan and dimetilan in water**

Water Research, Volume 5, Issue 12, 1971, Pages 1191-1205

Aly O.M., El-Dib M.A.

[5] **Fate of carbaryl, 1-naphtol and atrazine in seawater**

Pacific Science, Volume 45, Issue 3, 1991, Pages 314-320

Armbrust K.L., Criosby D.G.

[6] **Effect of pH, light and temperature on carbaryl in aqueous media**

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 9, Issue 5, 1973, Pages 257-260

Weauchaope R.D., Haque R.

[7] **Chemical and photochemical transformation of selected pesticides in aquatic systems**

USEPA, Athens, 1976, G.123, EPA 600/3-76-067

Wolfe N.L., Zepp R.G., Baughman G.L., Fincher R.C., Gordon J.A.

[8] Investigation of the photo-Fries rearrangement reactions of 1- and 2-naphthyl acetates

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 110, Issue 2, 1997, Pages 159-165

Molokov I.F., Tsentalovich Y.P., Yurkovskaya A. V., Sagdeev R.Z.

[9] Determination of molar adsorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media

Chemosphere, Volume 61, Issue 10, 2005, Pages 1410-1418

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R.P.

[10] Light penetration in soil and particulate minerals

European Journal of Soil Science, Volume 56, Issue 5, 2005, Pages 561-574

Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach R.P.

[11] Photodegradation of fenamiphos on the surface of clays and soils

Environmental Chemistry Letter, Volume 8, Number 2, 2010, Pages 123-128

Tajeddine L., Nemmaoui M., Mountacer H., Dahchour A., Sarakha M.

[12] Photolytic Transformation of Organic Pollutants on Soil Surfaces An Experimental Approach

Environnemental. Science and Technology, Volume 34, Issue 7, 2000, Pages 1240-1245

Balmer M.E., Goss K.U., Schwarzenbach R.P.

[13] Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide

Chemosphere, Volume 30, Issue 3, 1995, Pages 501-510

Wangl C.X., Yediler A., Peng A., Kettrup A.

[14] Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil

Chemosphere, Volume 38, Issue 14, 1999, Pages 3423-3429

Hustert K., Moza P.N., Kettrup A.

[15] Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorous pesticides

Chemosphere, Volume 36, Issue 10, 1998, Pages 2337-2344

Kamiya M., Kameyama K.

[16] Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids

Pesticides Science, Volume 46, Issue 2, 1996, Pages 151-155

Aquer J.P., Richard C.

[17] Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuron-methyl on dry soil surfaces

Chemosphere, Volume 56, Issue 10, 2004, Pages 967-972

Si Y.B., Zhou J., Chen H.M., Zhou D.M., Yue Y.D.

[18] Sequential chemical degradation of geomacromolecules traces sulfur-organic matter interactions

Abstract Paper of Journal of the American Chemical Society, Volume 208, 1994, Pages 60-66

Richnow H.H., Hefter J., Michaelis W.

[19] Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances

Environmental Science and Technology, Volume 19, Issue 1, 1985, Pages 74-81

Zepp R G., Schlotzhauer P.F., Sink R. M.

[20] Photodégradation de pesticides organophosphorés en solution aqueuse et sur argile: Etude mécanistique

Thèse de doctorat à l'Université Blaise Pascal (2007)

Ménager M.

[21] Dynamic of solar photodegradation behavior of atrazine on soil surface

Journal of Hazardous Materials, Volume 117, Issue 1, 2005, Pages 75-79

Fan X.Z., Bo L., Gong A.J.

[22] Dynamic and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil

Pesticide Management Science, Volume 57, Issue 4, 2001, Pages 380-385

Gong A.J., Ye C.M., Wang X., Lei Z., Liu J.

[23] Phorodegradation of fénamiphos on the surface of clays and soils

Environment Chemistry Letter, Volume 8, Number 2, 2010, Pages 123-128

Tajeddine L., Nemmaoui M., Mountacer H., Dahchour A., Sarakha M.

[24] Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion

Free Radical Biology & Medicine, Volume 27, Issues 3-4, 1999, Pages 294-300

Konakova R., Kamashara E., Dunlap W.C., Yamamoto Y., Chang Chien K., Inoue M.

[25] Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview

Chemosphere, Volume 41, Issue 8, 2000, Pages 1137-1147

Feng W., Nansheng D.

[26] The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography

Radiation Physics and Chemistry, Volume 72, Issues 2-3, 2005, Pages 119-124

Louit G., Foley S., Cabilic J., Coffigny H., Taran F., Valleix A., Renault J.P., Pin S.

[27] Photoinduced oxidation of the organophosphorous fungicide tolclofos-methyl on clay minerals

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 38, Issue 7, 1990, Pages 1595-1600

Katagi T.

[28] Determination of carbaryl as its primary metabolite, 1-naphtol, by reversed high-performance liquid chromatography with fluorometric detection

Talanta, Volume 42, Issue 10, 1995, Pages 1457-1463

Massey K.A., Van Engelen D.L., Warner I.M.

[29] Photodegradation of Esfenvalerate in clay suspension

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 41, Issue 11, 1993, Pages 2178-2183

Katagi T.

[30] Effect of iron and humic acid on photodegradation of some pesticides adsorbed on clay surfaces

Arabian Journal of Chemistry, Volume 3, Issue 2, 2010, Pages 73-78

Tajeddine L., Mountacer H., Sarrakha M.

[31] Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium I-PAHs adsorbed on silica

Chemosphere, Volume 26, Issue 9, 1993, Pages 1617-1630

David B., Boule P.

[32] Phototransformation de composés organiques non hydrosolubles, adsorbés sur gel de silice, en suspension dans l'eau

Thèse de doctorat à l'Université Blaise Pascal (1992)

David B.

[33] Photodegradation of chlorinated pesticides dispersed on sand

Chemosphere, Volume 58, Issue 10, 2005, Pages 1431-1437

Zertal A., Jacquet M., Lavedrine B., Sehili T.

[34] Photolysis of diuron

Pesticide Science, Volume 50, Issue 1, 1997, Pages 42-52

Jirkovsky J., Faure V., Boule P.

[35] A mechanistic study of photodecomposition of acenaphthylene on a dry silica surface

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 80, Issues 1-3, 1994, Pages 103-111

Barbas J.T., Dabestani R., Sigman M.F.

[36] Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel

Environmental Science and Technology, Volume 30, Issue 5, 1996, Pages 1776-1780

Barbas J.T., Siglan M.E., Dabestani R.

[37] Physical Aspect of Photochemistry and Radiation Chemistry of Molecules Adsorbed on SiO₂, γ -Al₂O₃, Zeolites and clays

Chemical Review, Volume 93, Issue 1, 1993, pages 301-320

Thomas J.K.

Chapitre V

ETUDE DE LA PHOTOTRANSFORMATION DU CARBARYL SUR SOL REEL

“Si il est possible de ne pas penser à quelque chose, il reste encore possible de penser à autre chose ” Lewis Carroll

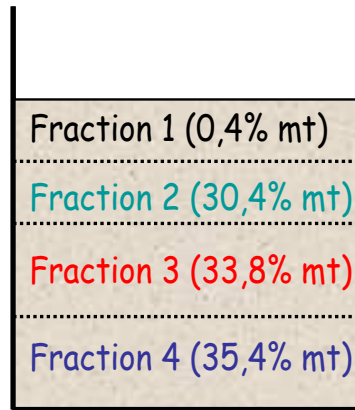
V) Etude de la phototransformation du carbaryl sur sol réel

Suite à l'étude précédente relative à la dégradation du carbaryl sur les différents supports modèles, nous traitons ici la photodégradation du carbaryl à la surface d'un sol réel. Etant donnée la diversité des sols, nous sommes limités ici à l'étude à la surface provenant de la région d'Orange, dans le Sud-Est de la France. Les échantillons de ce sol ont été prélevés sur une épaisseur ne dépassant pas 5 cm dans une zone proche d'une exploitation agricole.

Dans le but d'étudier les différents paramètres pouvant éventuellement influencer la dégradation du carbaryl à la surface du sol, plusieurs traitements ont été réalisés au préalable sur le sol prélevé. Dans un premier temps plusieurs fractions avec différentes caractéristiques physico-chimiques ont été isolées. Les irradiations ont été entreprises en phase sèche avec une lumière simulant la lumière solaire (Suntest). Les cinétiques de dégradation du carbaryl ont été systématiquement établies et les constantes de vitesse associées ont été déterminées sur le sol complet et sur chacune de ses fractions. Parallèlement à cette étude photochimique, une caractérisation physique et chimique précise du sol et de ses fractions a été effectuée de façon à essayer d'établir des relations propriétés du support – photodégradabilité du polluant organique.

I. Préparation et fractionnement du sol

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur la photodégradabilité du carbaryl, nous avons effectué un fractionnement du sol d'Orange. Pour ce faire, une quantité déterminé (environ 274 g) de sol a été mise en suspension dans de l'eau milli-Q sous en agitation intense pendant plusieurs heures et à température ambiante. L'ensemble du mélange est laissé au repos pendant plusieurs heures afin de permettre une décantation lente et efficace. A la suite de ce processus, une séparation nette et visible est observée laissant apparaître dans nos conditions expérimentales quatre fractions. Celles-ci ont été récupérées dans la colonne d'eau et séchée à l'étuve pendant plusieurs heures à 80°C. Les fractions sont identifiées en fonction de leur situation dans la colonne d'eau. La fraction 4 est la fraction située dans la partie basse de la colonne et correspond aux particules de plus grandes tailles, la fraction 1 est située tout en haut de la colonne et les fractions 3 et 2 représentent les deux positions intermédiaires (figure V.1).



Sol réel: masse totale= 273,8g

Figure V.1 : Schéma de la colonne d'eau- pourcentage massique des différentes fractions

Après ce traitement, la proportion en pourcentage massique de ces différentes fractions par rapport au sol réel a pu être déterminée. Les valeurs calculées sont les suivantes:

- la fraction 4 représente 35,4% de masse du sol réel,
- la fraction 3 représente 33,8%,
- la fraction 2 représente 30,4%.,
- La fraction 1 est quand à elle négligeable car ne représente qu'une très faible partie du sol (0,4%).

Afin de s'affranchir de tout phénomène de biodégradation dû à la présence dans le sol et ses fractions de micro-organismes, une étape systématique de stérilisation a été réalisée en autoclave. Cette étape fort nécessaire nous permet d'évaluer uniquement l'importance du processus de photodégradation.

Il est bien connu que le sol contient un pourcentage non négligeable de matière organique et que celles-ci peuvent contribuer, par absorption de lumière solaire, aux phénomènes de photodégradation. Pour s'affranchir de ce processus induit, toutes les fractions et aussi le sol naturel ont subi un traitement chimique afin d'éliminer une grande quantité de matière organique et donc sa contribution (voir partie expérimentale). Les différents supports solides ainsi obtenus sont les différentes fractions et le sol réel d'une part avec matière organique (symbolisé par MO) et d'autre part sans matière organique (symbolisé par ss MO).

Il est à noter que la fraction 1 n'a pas été étudiée au cours de ce travail car la quantité d'échantillon solide récupérée après l'étape de séchage était trop faible pour réaliser des expériences. De la même manière, une étude focalisée sur l'influence de la présence de la

matière organique dans les supports n'a pas pu être réalisée sur la fraction 2 pour des raisons similaires.

II. Caractérisation des fractions et du sol

De la même façon que pour les supports modèles, nous nous sommes attachés à caractériser les fractions de sol et le sol naturel en nous intéressant à des caractéristiques physiques tels que la surface spécifique, diamètre des pores, taille des particules et également chimiques telles que la composition et la teneur en matière organique des supports solides.

II.1 Surface spécifique et taille des pores

La taille des pores et la surface spécifique des différents supports ont été déterminées par adsorption gazeuse en appliquant respectivement le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) et le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).

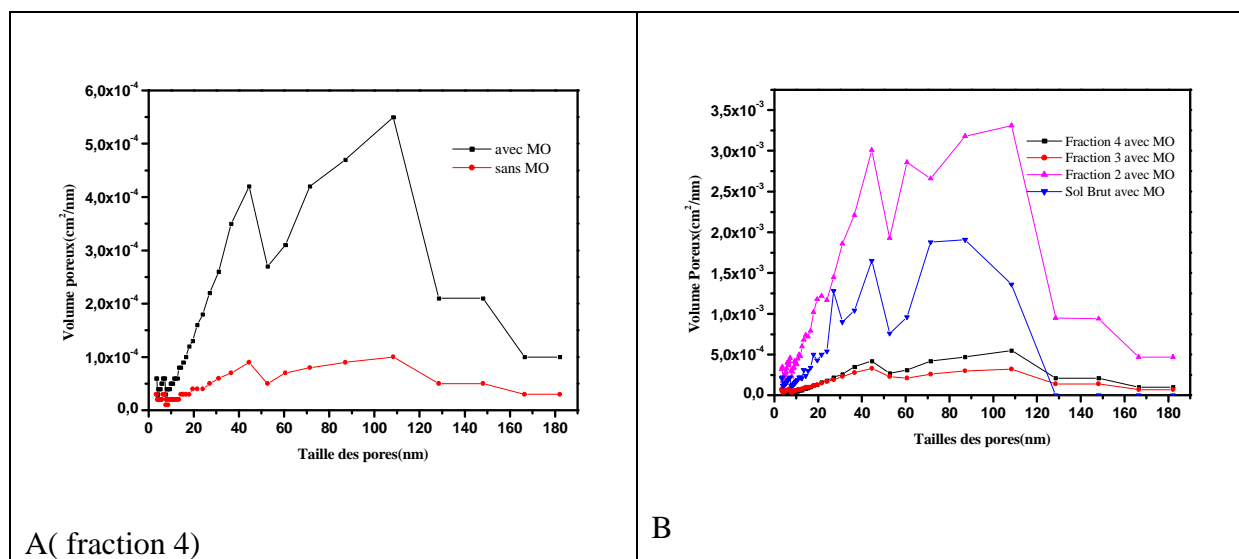


Figure V.2 : (A) Distribution de la taille des pores sur la fraction 4 avec et sans matière organique (B) Comparaison des différentes fractions: fraction 4 (■), fraction 3 (●), fraction 2 (▲) et sol brut (▼) avec MO

Le modèle BET utilisé pour la détermination de la surface spécifique s'appuie aussi sur une isotherme d'adsorption. Comme vu précédemment lors de l'analyse des supports modèles (Chapitre IV), la détermination de la surface spécifique est possible en appliquant le modèle BET. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau V.1. Les tailles des pores, répertoriées dans ce tableau, correspondent au maximum des valeurs obtenues.

| Support | Fraction 4 | | Fraction 3 | | Fraction 2 | | Sol Brut |
|---|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| | MO | ss MO | MO | ss MO | MO | MO | ss MO |
| Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | 1,824 | 0,412 | 1,979 | 0,666 | 11,36 | 8,266 | 1,116 |
| Taille des pores (nm) | 40 et 100 | 40 et 100 | 40 et 100 | 40 et 100 | 40 et 100 | 40 et 100 | 40 et 100 |

Tableau V.1 : Comparaison des caractéristiques physiques des différentes fractions avec et sans matière organique

On peut noter que la répartition poreuse pour la fraction 4 est comparable en présence ou en absence de matière organique et que de plus ce profil est assez proche de celui trouvé pour le sable de Fontainebleau en particulier pour des tailles de pores supérieures à 35 nm. Les mêmes constatations sur la distribution poreuse ont pu être faites pour les fractions 2, 3 et le sol réel : aucune influence de l'absence de la matière organique et une similitude certaine avec le profil de distribution du sable de Fontainebleau (figure V.2).

Par ailleurs, il est à noter que quelle que soit la fraction considérée, la distribution de la taille des pores est identique en présence ou en absence de matière organique : cette distribution présente deux maximums centrés autour de 40 et 100 nm. Ces maximums sont très voisins de ceux déterminés pour la kaolinite et le sable de Fontainebleau (40 et 90 nm).

Les surfaces spécifiques mesurées pour les fractions et le sol sont assez faibles ($S_{\text{spec}} \leq 12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Elles sont nettement supérieures à celle de la silice utilisée précédemment mais elles se rapprochent plus de celles de la kaolinite ($15,25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et du sable de Fontainebleau ($0,102 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

De plus, on remarque, de façon générale, que la surface spécifique d'une fraction donnée contenant de la matière organique, est plus grande qu'en absence de matières organiques (cas des fractions 3 et 4). Comme attendu, on peut noter que la fraction contenant des particules de grande taille (fractions 3 et 4) possède une surface spécifique faible. A l'inverse, plus la fraction se trouve en haut de la colonne d'eau donc contenant des particules de plus faibles tailles (fraction 2), plus sa surface spécifique est grande. Des résultats similaires sont observés en absence de matière organique (fractions 3 et 4). En ce qui concerne le sol réel, en présence ou en absence de matière organique, la surface spécifique est supérieure à celles des fractions

4 et 3. Elle représente, en fonction des pourcentages massiques, une valeur moyenne de l'ensemble des fractions.

II.2 Taille des particules

La distribution de la taille des particules a été réalisée à l'aide du même dispositif que pour les supports modèles et dans les mêmes conditions expérimentales (figure V.3).

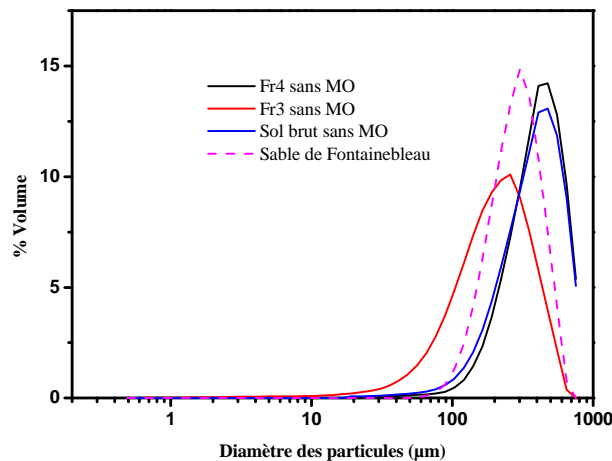


Figure V.3 : Distribution de la taille des particules pour les fractions 3, 4, le sol brut et le sable de Fontainebleau

Le tableau V.2 suivant montre la répartition de la taille des particules pour les fractions 3 et 4 et le sol réel en absence de matière organique.

| Supports | Tailles particules (μm) |
|------------|-------------------------|
| Fraction 4 | 500 |
| Fraction 3 | 300 |
| Sol réel | 450 |

Tableau V.2: Taille des particules des supports sans matière organique

On remarque que, sans matière organique, la taille des particules est plus grande pour la fraction 4 que pour la fraction 3. Ce résultat montre que plus la fraction est située bas dans la colonne d'eau plus la taille des particules augmente. On note par ailleurs, que pour le sol réel, la taille de particules est une moyenne de celles obtenues pour les fractions 3 et 4. Enfin, il convient de remarquer que la taille des particules de la fraction 3 est assez proche de celle mesurée pour le sable de Fontainebleau (310 μm).

II.3 Compositions du sol et des fractions

II.3.1 Teneur en matière organique

La teneur en matière organique des différents supports a été déterminée à l'aide d'un analyseur Schimadzu TOC 550A équipé d'un module permettant d'analyser des échantillons sous forme solide (module SSM 5000A). Le tableau V.3 suivant montre la teneur en matière organique du sol et de chaque fraction.

| Supports | Fraction 4 | | Fraction 3 | | Fraction 2 | Sol réel | |
|-----------|------------|------|------------|------|------------|----------|------|
| % carbone | MO | ssMO | MO | ssMO | MO | MO | ssMO |
| | 5,6 | 1,9 | 5,2 | 2,0 | 11 | 8,7 | 1,9 |

Tableau V.3 : Teneur en carbone organique et inorganiques des différentes fractions et du sol réel

D'une manière attendue, on remarque que le traitement chimique utilisé pour diminuer la teneur en matière organique est efficace. Une diminution supérieure à 70 % est observée dans tous les cas. Après traitement, le pourcentage de carbone est quasiment constant (environ 2%) quel que soit l'échantillon. Il s'agit fort probablement de carbone organique résiduel qui n'a pas pu être éliminé.

Par ailleurs, il est à noter que la fraction 2, située en haut de la colonne d'eau, a un pourcentage de carbone deux fois plus important que les fractions situées en bas de la colonne d'eau. Ceci suggère qu'une partie non négligeable de matière organique sous forme d'agglomérats, donc très légère, reste en suspension et enrichit la fraction 2 en carbone organique. Les fractions 3 et 4 possèdent le même pourcentage de carbone organique. Par contre, en ce qui concerne le sol réel, le pourcentage de carbone est plus important que pour les fractions 3 et 4 mais il représente une moyenne des fractions obtenues.

II.3.2 Composition chimique

La composition chimique des différentes fractions et du sol réel a été déterminée en utilisant la fluorescence X et en suivant un protocole identique à celui utilisé pour les supports modèles.

| | Fraction 4 | | Fraction 3 | | Fraction 2 | Sol Réel | |
|---------------------------------|------------|-------|------------|-------|------------|----------|-------|
| Composition chimique (%) | MO | ssMO | MO | ssMO | MO | MO | ssMO |
| SiO ₂ | 59,51 | 75,54 | 61,97 | 68,33 | 40,45 | 47,41 | 69,93 |
| Al ₂ O ₃ | 7,46 | 2,18 | 6,12 | 3,00 | 2,18 | 8,90 | 3,41 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,65 | 0,81 | 1,48 | 1,37 | 0,81 | 3,76 | 1,31 |
| TiO ₂ | 0,28 | 0,14 | 0,25 | 0,29 | 0,14 | 0,42 | 0,28 |
| CaO | 27,58 | 19,95 | 26,89 | 23,96 | 19,95 | 34,96 | 22,66 |

Tableau V.4 : Composition Chimique des fractions et du sol

Le tableau V.4 ci-dessus rassemble les résultats obtenus pour l'ensemble des fractions et pour le sol réel. Il apparaît clairement que les différentes fractions et le sol réel sont composés majoritairement de trois éléments : la silice, l'alumine et l'oxyde de calcium.

La proportion en oxyde de calcium (CaO) dans les différentes fractions du sol est importante (plus de 20%) alors que ce constituant chimique était négligeable dans les modèles supports kaolinite, silice et sable de Fontainebleau (<0,2%). Cette différence peut probablement s'expliquer par le fait, que ce sol a été prélevé près d'une exploitation agricole. De ce fait, ce sol a pu subir un amendement c'est-à-dire un apport d'un produit fertilisant ou d'un matériau dans le but d'améliorer la qualité du sol en termes de structure ou d'acidité du sol. Généralement en agriculture, l'amendement des sols se fait par apport de la chaux magnésienne ou dolomitique (carbonate de calcium et magnésium) car ceci a pour effet d'augmenter le pH. Il est très important de noter que le traitement utilisé pour éliminer la matière organique conduit également à la modification du pourcentage de certains autres constituants par exemple une diminution significative de la quantité d'alumine est observée.

On note de façon générale, la teneur en alumine de ces supports est beaucoup moins importante que pour les supports modèles. Enfin, les autres éléments, tels que le TiO₂, Fe₂O₃, sont présents en faibles quantités (respectivement de l'ordre de 0,3-0,4% et 0,8-1,6%) dans la totalité des supports mais toutefois supérieures à celles des supports modèles (respectivement de l'ordre de 0,02-0,5 % et 0-1%). Néanmoins, il est important de noter que dans le sol

contenant de la matière organique, Fe_2O_3 est présent en quantité non négligeable (environ 4%).

III. Photodégradation du carbaryl dans les différentes fractions et dans le sol

Lors de cette étude, le système d'irradiation utilisé est le même que celui utilisé précédemment (Suntest). Le mode de préparation et d'irradiation des échantillons sont les mêmes que ceux utilisés précédemment (chap. IV). Le polluant organique est donc imprégné dans les différents solides sous forme de poudre et la concentration de carbaryl est égale à $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Durant cette étude, nous nous sommes intéressés à plusieurs paramètres pouvant influencer la vitesse de dégradation du carbaryl: (i) la nature du support (fraction ou sol réel ou sol brut), (ii) la présence ou pas de matière organique.

III. 1 Etude de l'effet du fractionnement en présence et en absence de la matière organique.

Cette étude a été réalisée sur des échantillons solides stérilisés d'une part en présence de matière organique et d'autre part en absence de matière organique. La disparition du carbaryl lors d'irradiation en Suntest a été suivie par des analyses en chromatographie liquide après extraction selon les procédures adoptées et validées précédemment. Dans tous les cas, les extractions assurent une récupération d'environ 90% de substrat déposé.

III.1.1 En absence de la matière organique

Les cinétiques de disparition du carbaryl en absence de matière organique sur les fractions 3 et 4 ainsi que sur le sol brut (SB) sont présentées en figure V.5. D'après les cinétiques, l'efficacité de la disparition du carbaryl suit l'ordre croissant suivant : fraction 3 < sol brut < fraction 4. Sachant que les surfaces spécifiques des deux fractions étudiées sont similaires, cette tendance montre que plus la vitesse de dégradation augmente lorsque la taille des particules augmente. Comme indiqué clairement sur la figure V.5, l'évolution à la surface du sol réel se retrouve entre celle obtenue pour la fraction 3 et celle de la fraction 4. Ces deux fractions représentant presque 70% en masse du sol réel, la vitesse de disparition du carbaryl pourrait être considérée comme une moyenne de celles des deux fractions 3 et 4. Comme les transformations obtenues semblent suivre une réaction de premier ordre apparent, les constantes de vitesse ont été déterminées. Elles sont répertoriées sur le tableau V.5. Il est à noter que ces deux fractions comme le sol brut contiennent une quantité non négligeable de

matière organique (malgré le traitement appliqué), environ 2%, ce qui pourrait permettre une phototransformation photoinduite du carbaryl.

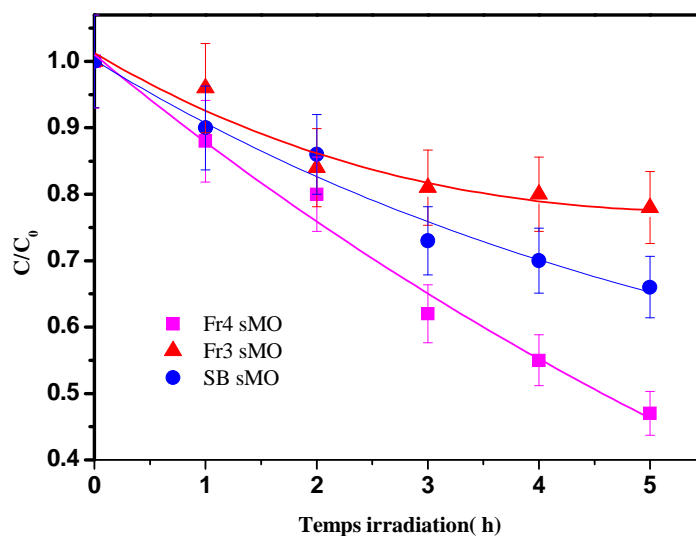


Figure V.5: Evolution photochimique de la concentration du carbaryl déposé sur les fraction 3, 4 et sur sol réel en absence de matière organique. Irradiation en Suntest ; [carb]=0,5 mg g⁻¹

fraction 3 (▲), fraction 4 (■), sol brut (●)

| Support | k(h ⁻¹) | t _{1/2} (h) | % disparition après 5 heures d'irradiation |
|--------------------|---------------------|----------------------|--|
| Fraction 4 (ss Mo) | 0,15 | 4,6 | 53 |
| Fraction 3 (ss Mo) | 0,067 | 10,3 | 22 |
| Sol brut (ss Mo) | 0,090 | 7,6 | 34 |

Tableau V.5 : Constante de vitesse et temps de demi-réaction sous irradiation à la surface des support fraction 3, fraction 4 et sol brut sans matière organique. Irradiation en Suntest; [carb]=0,5 mg g⁻¹

III.1.2 En présence de la matière organique

Afin d'étudier l'effet de la matière organique, les supports non traités ont été utilisés. Les cinétiques de disparition du carbaryl en absence de matière organique sur les fractions 2, 3 et 4 ainsi que sur le sol brut (SB) sont présentées en figure V.6.

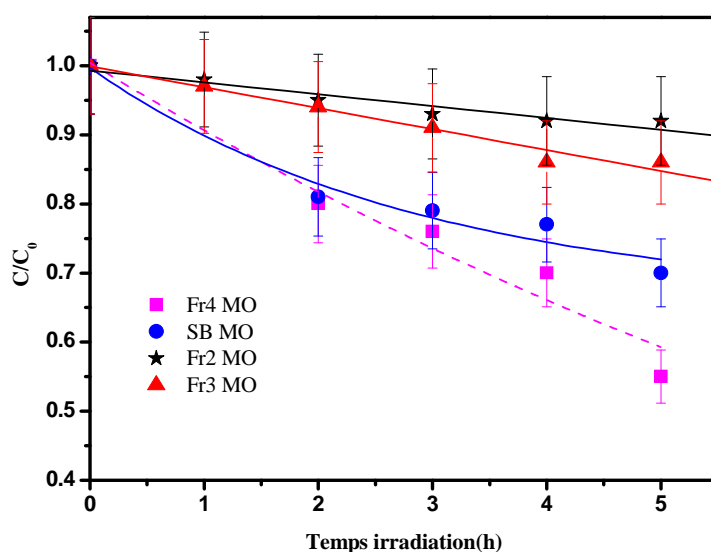


Figure V.6 : Evolution photochimique de la concentration du carbaryl déposé sur les fractions 2, 3, 4 et sur sol réel en présence de matière organique. Irradiation en Suntest ; [carb]=0,5 mg g⁻¹

Fraction 2 (), fraction 3 (▲), fraction 4 (■), sol brut (●)*

Les évolutions obtenues en présence de matière organique permettent de relever deux points essentiels :

- la vitesse de dégradation du carbaryl est globalement moins rapide en présence de matière organique qu'en son absence. Il semble bien que la présence de la matière organique dans le milieu influence la pénétration de la lumière dans l'épaisseur de l'échantillon probablement à cause d'un effet d'écran. La présence de la matière organique dans le milieu limite fortement la disparition du carbaryl.

- la vitesse de dégradation suit l'ordre suivant :

$$\text{fraction 4} \geq \text{sol brut} > \text{fraction 3} > \text{fraction 2}$$

Par comparaison avec les résultats obtenus en absence de matière organique, nous pourrions supposer qu'en plus de l'irradiation directe du carbaryl, faible étant donnée la forte absorption de la lumière par la matière organique, une phototransformation induite est bien présente. Cette conclusion vient du fait que la vitesse de disparition dans le sol brut MO est supérieure à celle obtenue pour les fractions 2 et 3 et elle est identique aux premiers instants d'irradiation à celle obtenue pour la fraction 4.

L'ensemble de ces résultats confirme le fait que les fractions contenant les plus grosses particules conduisent à la disparition la plus importante et que la vitesse de la disparition à la surface du sol brut représente une situation intermédiaire en tenant compte de la proportion massique respective des différentes fractions. Toutes les cinétiques observées semblent suivre une réaction de premier ordre apparent. Les constantes de vitesses ainsi que les temps de demi vie sont répertoriés sur le tableau V.6.

| Support | k (h ⁻¹) | t _{1/2} (h) | % disparition après 5 heures d'irradiation |
|-----------------|----------------------|----------------------|--|
| Fraction 4 (Mo) | 0,094 | 7,3 | 45 |
| Fraction 3 (Mo) | 0,035 | 20,0 | 15 |
| Fraction 2 (Mo) | 0,024 | 28,5 | 8 |
| Sol brut (Mo) | 0,061 | 11,4 | 30 |

Tableau V.6 : Constante de vitesse et temps de demi-réaction sous irradiation à la surface des support fraction 3, fraction 4 et sol brut en présence de matière organique. Irradiation en Suntest; [carb]=0,5 mg.g⁻¹.

Etant donnée que la présence de la matière organique dans les supports jouent un rôle très important dans la disparition du carbaryl. Nous avons exploré leur effet photoinducteur, production d'espèces réactives, dans les différentes fractions. Nous nous sommes principalement intéressés à deux espèces oxydantes : le radical hydroxyle et l'oxygène singulet.

III.2 Etude de l'effet inducteur de la matière organique

III.2.1 Formation du radical hydroxyle

La formation de radicaux hydroxyle a été mise en évidence en suivant la fluorescence de la 7-hydroxycoumarine qui résulte de la transformation de la coumarine avec les radicaux HO[•] [1]. La 7-hydroxycoumarine représente un des produits de transformation de la coumarine sous l'action d'un tel radical. Il est à noter que la proportion des produits formés n'évolue pas au cours de l'avancement de la réaction. L'irradiation a été entreprise à 365 nm afin d'avoir une excitation sélective du support solide. L'évolution de la fluorescence de la 7-hydroxycoumarine a été suivie à 456 nm en fonction du temps d'irradiation. Elle est représentée sur la figure V.7.

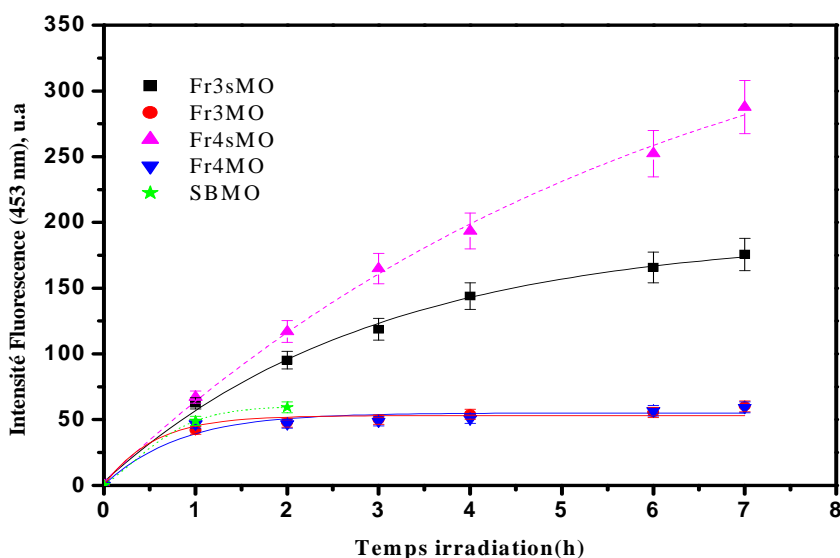
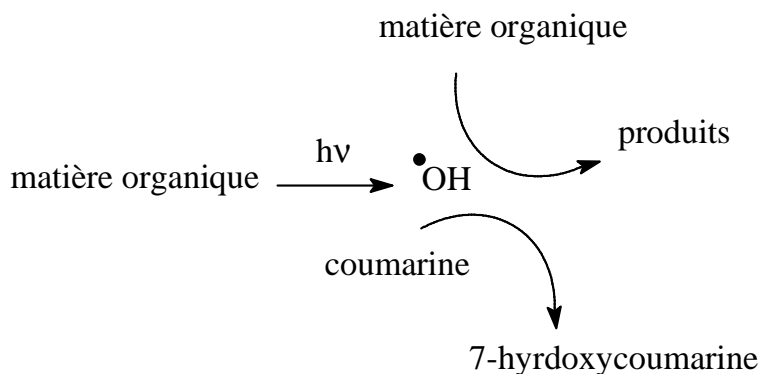


Figure V.7 : Evolution de la fluorescence à 456 nm au cours de l'irradiation de suspension de différents support ($c=1\text{g.L}^{-1}$) en présence de coumarine ($c=9,4\times 10^{-4}\text{M}$)- $\lambda_{\text{exc}}= 365\text{ nm}$.

Comme indiqué dans la figure V.7, tous les échantillons étudiés semblent produire des radicaux hydroxyle. Celle-ci dépend fortement de la nature du support. Il est à noter que leur vitesse de formation est très importante lorsque le support possède une faible quantité de matière organique (environ 2%). Plus ce pourcentage est élevé, plus la vitesse diminue. Un effet d'écran est fort probablement responsable de ce phénomène. Nous pouvons également suggérer le piégeage de ces radicaux par la matière organique elle-même, ce qui ferait intervenir une réaction de compétition comme représentée ci-après dont le résultat serait une chute de la vitesse de formation de la 7-hydroxycoumarine.



Il est à noter qu'en absence de matière organique (ssMO), la vitesse de production de radicaux hydroxyle avec la fraction 4 est toujours supérieure à celle de la fraction 3, en accord avec les résultats trouvés lors de la disparition du carbaryl. De plus, la présence d'une quantité importante de matière organique dans toutes les fractions (MO) conduit à une diminution très significative de la formation du 7-hydroxycoumarine ce qui est également en accord avec le phénomène d'effet d'écran et également l'intervention de processus de compétition comme suggéré ci-dessus.

III.2.2 Formation de l'oxygène singulet

La formation de l'oxygène singlet a été étudiée en utilisant l'alcool furfurylique (FFA) comme piège [2]. La réaction de l'oxygène singlet avec cet alcool conduit majoritairement à la formation d'un composé, la pyranone (85%). La constante de vitesse de cette réactivité est évaluée à $k = 1,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (voir partie expérimentale). La formation de la pyranone a été suivie par HPLC couplée à une détection UV car ce composé présente un maximum d'absorption aux environs de 215 nm. L'expérience a été réalisée en conditions aérées avec les fractions de sols 3 et 4 avec et sans matière organique et en utilisant un système d'irradiation avec un maximum d'émission à 365 nm afin d'exciter sélectivement le support solide. La figure V.8 montre l'évolution de l'aire associée à la pyranone en fonction du temps d'irradiation.

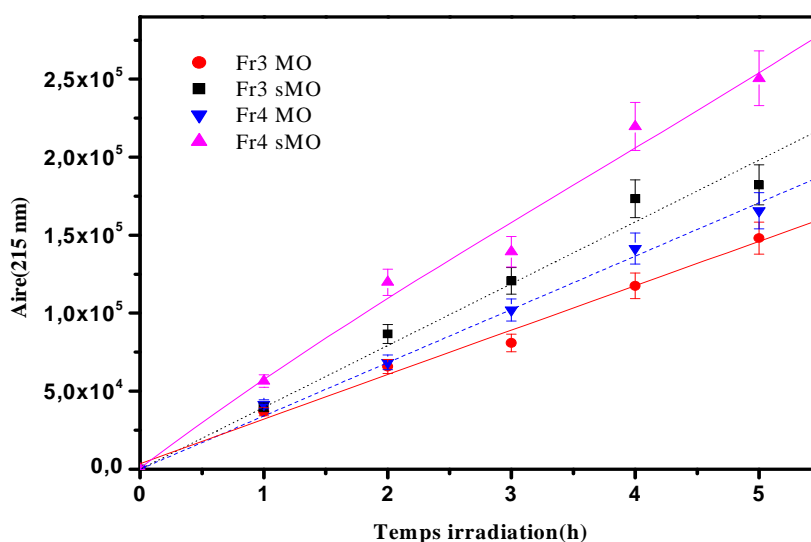


Figure V.8 : Evolution de la pyranone suivie en HPLC ($\lambda_{\text{dét}} = 215 \text{ nm}$) au cours de l'irradiation d'une suspension des différents fractions ($c = 1 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de FFA ($c = 9,4 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Milieu aéré, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

D'après la figure V.8, nous pouvons clairement conclure que la production d'oxygène singulet, représentée ici par la quantité de pyranone formée, est importante pour les fractions 3 ssMO et 4 ssMO ayant donc été traitées. Ces dernières comme nous l'avons montré lors du dosage du carbone organique contiennent peu de matière organique malgré le traitement à la soude. Comme dans le cas de la formation du radical hydroxyle, la vitesse de formation de l'oxygène singulet est toujours plus importante que dans le cas de la fraction 3. Un rapport de vitesse d'environ 1,5 a pu être évalué.

Lorsque les fractions contiennent de la matière organique (échantillon MO), la vitesse de production d'oxygène singulet diminue de manière très significative. Pour expliquer cette évolution, nous pouvons faire intervenir les mêmes raisons que lors de l'étude de la formation des radicaux hydroxyle. Une diminution de la vitesse de formation d'oxygène singulet peut être observée pour deux raisons :

- intervention d'un phénomène d'effet d'écran dû à une concentration importante de matière organique induisant une forte absorption à la surface empêchant la pénétration de la lumière au sein de l'échantillon.
- intervention d'une réaction en compétition à cause d'un piégeage efficace de l'oxygène singlet produit par la matière organique elle-même.

Ainsi qu'ils s'agissent de radicaux hydroxyle ou d'oxygène singulet, leurs interventions dans le processus de disparition de polluants organiques à la surface de supports solides ne peut intervenir de manière prépondérante que lorsque la quantité de matière organique est faible. Cette conclusion dépend bien sûr de la nature de la matière organique mise en jeu et donc de l'origine des échantillons du sol.

IV. Discussion

Les études menées sur la photodégradation du carbaryl sur support sol réel montrent clairement que la complexité de ce compartiment a une incidence directe sur les cinétiques de dégradation du polluant. En effet, au cours de cette étude, plusieurs facteurs semblent avoir un impact sur la disparition du polluant organique : la présence de matière organique, le fractionnement du sol qui intègre implicitement des paramètres tels que la granulométrie, la composition ou encore la porosité ou la surface spécifique.

Tout d'abord, les résultats présentés dans les tableaux V.5 et V.6 montrent que la vitesse de dégradation est fortement liée à la présence de la matière organique et ceci quelle que soit la fraction considérée. La vitesse de disparition du carbaryl en présence de matière organique est plus faible (facteur 1,5 à 2) que celle observée en absence de matière organique. Ces résultats sont, bien sûr, à mettre en parallèle avec ceux obtenus lors de la mise en évidence des espèces réactives radicaux hydroxyle et de l'oxygène singulet et qui présentent les mêmes tendances. En effet, cette série d'expériences a permis de mettre en évidence, qu'en présence de matière organique, une production moins importante de radicaux HO^\bullet (3 à 5 fois moins) et d'oxygène singulet (1,5 fois moins) est observée. Ces résultats illustrent bien l'effet inhibiteur de la matière organique sur le processus de dégradation induite et/ou directe du carbaryl lors des études réalisées au cours de ce travail. Cet effet peut s'expliquer soit par un effet d'écran (effet filtre) dû à la matière organique. Celle-ci diminue la quantité de lumière reçue par le polluant organique et par le support. Ces hypothèses sont en parfait accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet des substances humiques (SH) sur la photodégradabilité du carbaryl déposé à la surface de la kaolinite. Dans ce dernier cas, la présence de fortes concentrations en SH (obtenues par dopage) induit une diminution de la dégradation du carbaryl (cf. chapitre IV). Ces suppositions s'appuient, par ailleurs, sur des travaux antérieurs réalisés sur le devenir de pesticides à la surface de sol. En effet, Si et al. [3] ont clairement montré, par exemple, que la présence de substances humiques diminue la photodégradation du méthylbensulfuron sur sol soit par un processus d'extinction de l'état excité du composé, soit par un effet de filtre interne comme cela a été décrit au préalable par Hapeman et al. [4]. D'autres études, notamment celles réalisées par Gong et al. et par Fan et al. soulignent l'effet positif de l'ajout de substances humiques, à de faibles concentrations, qui a permis d'augmenter la photodégradation de l'atrazine déposé sur sol humide [5,6].

Néanmoins, l'ensemble de ces résultats met en évidence la capacité de la matière organique à générer des espèces oxydantes telles que l'oxygène singulet ou les radicaux hydroxyle. La production d'oxygène singulet, d'électrons solvatés et de radicaux hydroxyle par la matière organique, plus précisément par les substances humiques est un phénomène bien connu et largement décrit dans la littérature (Aguer et Richard [7]). En plus de la matière organique, la production des radicaux hydroxyle peut être due au support lui-même. D'après les résultats obtenus dans le chapitre IV, la production de radicaux hydroxyle par les fractions de sol et le sol brut est cohérente avec celle observée pour les supports modèles. Dans ces derniers cas, nous avons attribué, en partie, cette réactivité à la présence d'oxydes de fer et de dioxyde de titane. En effet, TiO_2 est connu pour sa grande capacité à produire des radicaux

hydroxyle dans l'eau et en présence d'oxygène [8] et Fe_2O_3 aussi mais à un degré moindre [9]. Dans tous les cas la présence de la matière organique dans le milieu peut être bénéfique pour la disparition du polluant organique si sa concentration est faible et elle serait inhibitrice de cette dégradation si la concentration est élevée.

Un autre point important de cette étude est l'influence du fractionnement sur la photodégradation du carbaryl. L'ensemble des résultats montre que plus la fraction de sol contient des particules de plus grosses tailles plus la dégradation du carbaryl est efficace. Cette observation a été faite aussi bien en présence de la matière qu'en son absence. Malgré la connaissance des différentes caractéristiques physiques et chimiques des fractions de sol et du sol: la porosité, la surface spécifique, la composition chimique et la granulométrie, il nous est apparu qu'aucun lien particulier ne pouvait être fait entre la distribution de la taille de pores et la photodégradation du carbaryl car l'ensemble des échantillons solides analysés possède des pores de diamètres identiques (maximum autour de 40 et 100 nm). Lorsque l'on s'intéresse aux surfaces spécifiques des fractions de sol avec et sans matière organique, il est facile de constater que celles-ci évoluent, d'une façon générale, à l'opposé de la photodégradation du carbaryl : plus la surface spécifique augmente (de la fraction 2 à la fraction 4) moins la dégradation du carbaryl est efficace. Cependant, les résultats obtenus sur le sol brut montre que malgré une plus grande surface spécifique, la dégradation du carbaryl sur ce support n'est pas la plus efficace ; la fraction 4 étant le support qui conduit à la plus forte disparition de carbaryl. Cela semble indiquer que la photodégradabilité du carbaryl n'est pas contrôlée par la surface spécifique même si on aurait pu présumer une meilleure dégradation pour des supports avec une grande surface d'échange. Enfin, il est à noter que la faible dispersion des valeurs de surface spécifique ($11,4-0,42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) justifie peut-être qu'aucune corrélation entre ce paramètre et la photodégradabilité du carbaryl n'ait pu être mise en évidence.

Le troisième paramètre qui a été exploré est le diamètre des particules contenues dans les fractions et dans le sol brut. Au cours de cette étude, il est apparu que la granulométrie évoluait suivant l'ordre croissant suivant : fraction 4 ($500 \mu\text{m}$) > sol brut ($450 \mu\text{m}$) > fraction 3 ($300 \mu\text{m}$). Cette hiérarchie est aussi bien corrélée à celle observée pour la photodégradation du carbaryl qu'à celles observées pour la production des radicaux HO^\bullet et de l'oxygène singulet. Il semble évident que la granulométrie apparaît être un paramètre déterminant dans la photodégradabilité du carbaryl qui s'explique par le fait que l'agencement de particules de plus grandes tailles permet à la lumière incidente de pénétrer et de diffuser plus profondément

dans un support du fait des espaces libres créés. Ce résultat est, par ailleurs, en accord avec des études antérieures qui ont mis en évidence que la vitesse de photodégradation de composés organiques (pyrène, benzopyrène, cypermethrine, deltamethrine...) était beaucoup plus rapide avec des supports contenant des particules de plus grandes tailles [10,11]. De plus, il est à noter que la présence de matières organiques ne modifie pas la hiérarchie imposée par la granulométrie.

La composition chimique des différentes fractions et du sol brut a permis de mettre en évidence des compositions assez proches avec des éléments majeurs que sont la silice, l'alumine et l'oxyde de calcium. Ces composés minéraux ne présentant pas de propriétés photoinductrices particulières, nous nous sommes davantage intéressés aux taux de Fe_2O_3 et de TiO_2 présents dans chacun des supports. A ce titre, il nous est apparu que les taux de dioxyde de titane dans les supports étaient classés dans l'ordre suivant : fraction 4 (0,1%) < sol brut (0,28%) < fraction 3 (0,29%) en absence de matière organique. Or, les résultats obtenus lors de l'évaluation des propriétés photoinductrices des supports et ceux obtenus lors de l'étude de la photodégradation du carbaryl sur ces différents supports font systématiquement apparaître une production de HO^\bullet et $^1\text{O}_2$ et une disparition de carbaryl plus importantes avec la fraction 4 par rapport à la fraction 3. En effet, des études réalisées par Zhang et al. ont permis de montrer que des variations d'au moins 0,5% en masse de TiO_2 sont nécessaires pour augmenter la photodégradabilité de la benzopyrène sur sol [11]. En absence de matière organique, la proportion plus importante de TiO_2 dans la fraction 3 va en l'encontre des résultats observés lors de l'étude de la disparition du carbaryl. Ceci implique que les différences observées lors de la photodégradation du carbaryl ne peuvent être attribuées à ce seul paramètre.

Si on s'intéresse au taux de Fe_2O_3 . Dans les fractions 3 et 4, en présence de matière organique, ce taux ne permet pas d'expliquer les différences d'efficacité de dégradation du carbaryl car la concentration de Fe_2O_3 dans la fraction 4 (1,65%) est quasiment identique à celle dans la fraction 3 (1,48%). En absence de matière organique, la plus faible concentration de Fe_2O_3 se trouve dans la fraction 4 (0,8%) elle est inférieure à celle de la fraction 3 (1,37%). Cela peut induire une absorption majoritaire de la lumière par le composé organique et donc faciliter sa dégradation comme cela a été décrit par David et al. [12]. De la même façon que pour les taux de dioxyde de titane, il semble que le taux d'oxydes de fer ne permet pas de justifier toutes les différences de comportement observées pour la disparition du carbaryl. De

plus, les taux de Fe_2O_3 étant assez proches, ils ne permettent pas d'expliquer à eux seuls ces différences car Zhang et al. ont montré que des ajouts d'au moins 2% de Fe_2O_3 sont nécessaires pour augmenter de façon significative les cinétiques de dégradation de la benzopyrène [11]. Ainsi, Il est nous paraît clair que la présence de TiO_2 et de Fe_2O_3 n'a pas d'implication significative dans le processus de dégradation du carbaryl à la surface des supports étudiées.

Par ailleurs, il est à noter que le sol brut en présence de matières organiques qui contient les teneurs les plus élevées en TiO_2 et Fe_2O_3 (respectivement 3,8 et 0,4 % en masse) n'est pas pour autant le support présentant l'efficacité optimale en regard de la dégradation du carbaryl. En effet, il a été montré que la fraction 4 était le support le plus efficace. Ce résultat est attribuable à une quantité plus importante de matière organique dans le sol (8,7% carbone) par rapport à la fraction 4 (5,6% carbone) qui limite probablement la production d'espèces réactives comme cela a été montré pour la production de radicaux HO^\bullet . Par contre, en absence de matière organique, la teneur plus important en TiO_2 et en Fe_2O_3 dans le sol brut par rapport à la fraction 4 ne conduit pas à une meilleure dégradation du carbaryl. Ce résultat ne peut pas être justifié par des taux de matières organiques différents mais probablement par une granulométrie plus grande dans la fraction 4 qui favorise la pénétration et la diffusion de la lumière.

Au vu de ces résultats, il nous a semblé difficile de considérer parmi les nombreux constituants des fractions de sol, qu'un ou plusieurs éléments permettaient de justifier les cinétiques de disparition du carbaryl.

V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence l'influence de différents paramètres dans la photodégradation du carbaryl sur support solide réel.

Il est apparu que deux paramètres essentiels sont la taille des particules et la présence de matière organique lorsque les fractions ont une composition chimique, une surface spécifique et une distribution de la taille des pores assez proches. En effet, cette étude a permis de montrer que plus le support solide est constitué de particules de grand diamètre plus la photodégradabilité du carbaryl est importante et que ce paramètre est le paramètre majeure qui contrôle l'efficacité de la disparition du composé organique. La quantité de matière organique est également un paramètre à considérer car plus la teneur en matière organique est

importante plus la photodégradabilité du carbaryl diminue. La présence de faible quantité de cette matière semble être un élément favorisant la disparition photochimique de polluants organiques.

Références Bibliographiques

[1] The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography

Radiation Physics and Chemistry, Volume 72, Issues 2-3, 2005, Pages 119-124

Louit G., Foley S., Cabilic J., Coffigny H., Taran F., Valleix A., Renault J.P., Pin S.

[2] Inhibition of humic Substances mediated photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-Trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states

Environmental Science and Technoogy, Volume 41, Issue 17, 2007, Pages 6066-6073

Halladja S., Ter Halle A., Aguer J.P., Boulkamh A., Richard C.

[3] Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuron-methyl on dry soil surfaces

Chemosphere, Volume 56, Issue 10, 2004, Pages 967-972

Si Y.B., Zhou J., Chen H.M., Zhou D.M., Yue Y.D.

[4] Structural influences of low-molecular-weight dissolved organic carbon mimics on the photolytic fate of atrazine

Environmental Toxicology and Chemistry, Volume 17, Issue 6, 1998, Pages 975-981

Hapeman C.J., Bilboulion S., Anderson B.G., Torrents A.

[5] Dynamics and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface

Pesticide Management Science, Volume 57, Issue 4, 2001, Pages 380-385

Gong A.J., Ye C.M., Wang X., Lei Z, Liu J.

[6] Dynamic of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface

Journal of Hazardous Materials, Volume 117, Issue 1, 2005, Pages 75-79

Fan X.Z., Bo L., Gong A.J.

[7] Photoinductive efficiency of soil extracted humic and fulvic acids

Chemosphere, Volume 49, Issue 3, 2002, Pages 259-262

Aguer J.P., Richard C., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Lévêque J., Andreux F.

[8] Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion

Free Radical Biology & Medicine, Volume 27, Issues 3-4, 1999, Pages 294-300

Konakova R., Kamashara E., Dunlap W.C., Yamamoto Y., Chang Chien K., Inoue M.

[9] Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview

Chemosphere, Volume 41, Issue 8, 2000, Pages 1137-1147

Feng W., Nansheng D.

[10] Photodegradation of pyrene on soil under UV light irradiation

Journal of Hazardous Materials, Volume 173, Issues 1-3, 2010, Pages 168-172

Zhang L., Xu C., Chen Z., Li X., Li P.

[11] Photochemical behavior of benzo[a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation

Journal of Environmental Science, Volume 18, Issue 6, 2006, Pages 1226-1232

Zhang L.H., Li P.J., Gong Z.Q., Oni A.A.

[12] Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium I-PAHs adsorbed on silica

Chemosphere, Volume 26, Issue 9, 1993, Pages 1617-1630

David B., Boule P.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu montrer que la photodégradation d'un polluant donné à la surface pouvait jouer un rôle dans le devenir ou l'élimination d'un composé donnée à l'image de ce qui a été largement obtenu et admis en solution aqueuse. Ainsi avec une méthodologie bien précise et surtout bien maîtrisée, l'étude du comportement photochimique d'un polluant à la surface d'un support solide peut être entreprise.

Afin d'établir et de maîtriser cette méthodologie, nous avons dans un premier temps étudié le comportement photochimique de la phénylbenzoquinone à la surface d'une argile, la kaolinite. Nous avons pu montrer que les propriétés spectroscopiques de la phénylbenzoquinone sont modifiées à la surface de l'argile : déplacement vers les grandes longueurs d'onde et augmentation très significative du coefficient d'absorption molaire. Ceci reflète des interactions non négligeables entre le composé organique et le support. Si cet aspect pouvait être généralisé à différents polluants organiques, une nette augmentation de l'absorption de la lumière solaire sera observée permettant ainsi l'implication d'une réaction photochimique importante sur support solide dans les processus de disparition d'un polluant. L'étude cinétique et analytique de la dégradation de la phénylbenzoquinone a pu être entreprise à la fois par spectroscopie et par analyse HPLC. Comme dans le cas de la solution aqueuse, la phénylbenzoquinone subit sous irradiation lumineuse monochromatique à 365 nm un processus de photocyclisation conduisant à la formation du 2-hydroxydibenzofurane. Cette réaction est sélective et explique la totalité de la conversion de la phénylbenzoquinone (PhQ). Afin d'évaluer la constante de vitesse de disparition de PhQ à la surface de la kaolinite, nous avons travaillé avec des épaisseurs très faibles afin de négliger le processus de diffusion. Dans ces conditions, la vitesse de dégradation correspond uniquement au processus photochimique. L'évaluation de la constante de vitesse à la surface s'avère être une valeur essentielle pour mener à bien des études comparatives. Les irradiations menées en milieu désoxygéné montrent que la vitesse de disparition de la PhQ augmente rapidement démontrant ainsi que l'oxygène joue un rôle d'inhibiteur dans la réaction de photocyclisation. Ceci suggère l'implication dans le processus de l'état excité triplet qui a été clairement mis en

évidence en utilisant la photolyse laser par réflexion diffuse. A l'issue de ce travail, nous avons pu proposer un mécanisme de disparition de la PhQ à la surface de la kaolinite.

Dans une seconde étape, nous avons étudié le comportement photochimique du pesticide carbaryl à la surface de la kaolinite sous excitation au Suntest. Ce dernier reproduit parfaitement le spectre solaire. Les modifications spectrales obtenues vont dans le sens d'une nette amélioration de l'absorption des photons par le carbaryl. La détermination de la constante de vitesse k_0 à la surface de la kaolinite a pu être évaluée. Celle-ci a conduit à la détermination du rendement quantique de disparition. Il a été évalué à environ $2,4 \times 10^{-3}$. Il est nettement supérieur à celui déterminé en solution aqueuse (10 fois). La phototransformation en phase solide semble donc être beaucoup plus efficace qu'en solution. Ce même phénomène a été observé pour d'autres pesticides au cours de ce travail et il souligne l'implication importante de processus photochimiques dans les réactions de disparition de pesticides dans l'environnement. L'étude de l'effet de la concentration du carbaryl à la surface de la kaolinite montre que très rapidement nous atteignons un maximum de dégradation. Ce phénomène est dû à un effet d'écran similaire à celui mis en évidence en solution aqueuse pour des solutions très concentrées. L'addition des acides humiques dans le mélange réactionnel, montre qu'ils contribuent à la dégradation du carbaryl à faibles concentrations (< 2% en masse) mais qu'à fortes concentrations un effet inhibiteur est observé. Cette inhibition est probablement attribuable à un effet d'écran.

L'étude analytique de la phototransformation du carbaryl, montre la formation de plusieurs photoproduits. Le produit majoritaire correspond au 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone. Ce dernier représente environ 80% de la conversion du carbaryl. Plusieurs autres photoproduits ont pu être détectés par HPLC ou HPLC/MS démontrant l'implication de plusieurs types de réactions : photohydrolyse, photo Fries, coupures homolytiques. Plusieurs produits de masses moléculaires élevées ont aussi été détectés. Ils correspondent probablement à des produits issus de réactions radicalaires qui semblent être favorisées à la surface de supports solides. Les études menées sur différents supports modèles montrent que la dégradation la plus efficace est observée à la surface de la silice qui présente la plus grande surface spécifique.

Dans une dernière étape, nous avons étudié le comportement photochimique du carbaryl à la surface d'un échantillon de sol réel et de ses fractions obtenues par décantation et donc en fonction de la taille des particules. Afin d'étudier l'effet de la matière organique, les échantillons de sol ont été préalablement traités pour diminuer la quantité de matière organique présente. Une étude de caractérisation a été menée en parallèle dans le but d'essayer de corréler le comportement photochimique aux caractéristiques physico-chimiques.

Le point majeur de cette étude est que la matière organique joue le rôle le plus important. A faibles concentrations (échantillons traités), la disparition du carbaryl semble la plus efficace. Un effet photoinducteur de la matière organique est mis en jeu dans le processus. Cet effet a pu être mis en évidence lors de l'utilisation de pièges d'espèces réactives : la coumarine pour le radical hydroxyle et l'alcool furfurylique pour l'oxygène singulet. En ce qui concerne la taille des particules constituant le sol, la fraction 4 contenant les grosses particules présente l'efficacité la plus importante et ceci avec ou sans matière organique. L'ensemble de ces études montre clairement que relier un paramètre donné au comportement photochimique est délicat. Plusieurs facteurs semblent intervenir dans le processus : matière organique, granulométrie, composition en matière inorganique, porosité et surface spécifique.

En perspectives : A la suite de ce travail qui a été dédié à l'étude de la photodégradation de polluant déposé en quantité relativement importante à la surface d'un support solide, il sera judicieux d'étudier la phototransformation de composés organiques adsorbés à la surface d'argiles ou de sols. Les caractéristiques propres du sol auront nécessairement un effet bien plus important. En effet, la composition du sol et ses caractéristiques physico-chimiques joueront dans un premier temps un rôle très important sur les phénomènes d'adsorption du composé (adsorption physique ou chimique) et dans un second temps, sur les caractéristiques spectroscopiques et les comportements photochimiques.

Résumé :

Cette thèse porte sur l'étude de la transformation de polluants organiques à la surface du sol sous l'effet de la lumière. Deux principaux composés organiques ont été utilisés : une molécule modèle, la phénylbenzo-quinone (PhQ) ; et un pesticide de la famille des carbamates, le carbaryl. Nous avons travaillé sur différents supports : trois supports modèles (silice, sable de Fontainebleau et kaolinite) et sur un sol de la région d'Orange. La phototransformation a été réalisée en utilisant un dispositif qui simule le rayonnement solaire ($\lambda > 300$ nm). L'étude des propriétés spectroscopiques de PhQ sur support solide a permis de montrer un élargissement de la bande d'absorption et des effets bathochrome et hyperchrome. Lors de l'irradiation, la concentration et l'épaisseur des films se sont avérés être des paramètres importants à considérer afin de tenir compte respectivement l'effet d'écran et le phénomène de diffusion. Une valeur limite de l'épaisseur égale à 100 μm a été déterminée afin de s'affranchir du processus de diffusion. Le mécanisme de transformation de PhQ s'est avéré être identique à celui observé dans l'eau avec la formation d'un unique produit, la 2-hydroxydibenzofuranne, et la mise en évidence de l'état excité triplet de PhQ. La présence d'eau influence la phototransformation du composé en augmentant la vitesse de transformation. Ceci s'explique par une modification des propriétés d'absorption du support humide qui favorise la pénétration de la lumière. Suite à cette première étude, un travail plus complexe a été entrepris sur la photodégradation du carbaryl à la surface de supports modèles. Le coefficient d'absorption molaire sur la kaolinite et le rendement quantique de transformation ont pu être déterminés pour le carbaryl et d'autres composés organiques. Ceci nous a permis de confirmer l'effet bathochrome, l'effet hyperchrome, ainsi que l'augmentation du rendement quantique : augmentation d'un facteur 10 pour le carbaryl. Les études cinétiques ont montré que la dégradation du carbaryl est effective sur tous les supports. A l'aide des propriétés physico-chimiques des supports, nous avons pu émettre l'hypothèse que la taille des particules contrôle la photodégradation. Celle-ci est plus efficace avec des particules de grande taille, du fait de la meilleure pénétration des photons. Enfin à l'aide d'une étude analytique poussée et de la mise en évidence de la formation de HO^\bullet et $^1\text{O}_2$, nous avons proposé un mécanisme de photodégradation impliquant des réactions de PhotoFries, de photohydrolyse, de dimérisation et d'hydroxylation. Dans la deuxième partie des travaux sur le sol réel, un protocole original a été mis en œuvre. Il consiste en un fractionnement préalable du sol suivi d'un traitement chimique afin d'atténuer l'impact de la matière organique. Il a été montré que la dégradation sur le sol et ses fractions est efficace et que la matière organique a un effet bénéfique, à faible concentration, et inhibiteur, à forte concentration, sur la transformation du carbaryl. De plus, le fractionnement a révélé que la photodégradation est d'autant plus importante que les fractions sont constituées de particules de grande taille. Enfin, la formation d'espèces réactives (HO^\bullet et $^1\text{O}_2$) a été observée systématiquement et plus efficacement pour les fractions sans matière organique suggérant des processus de transformation attribuables à la partie minérale des supports.

Mots clefs : photochimie, sol, argiles, rendement quantique, matière organique, irradiation solaire, carbaryl, phénylbenzoquinone, phototransformation.

Abstract

This study focuses on the transformation of organic pollutants on soil surface under the influence of the light excitation. Two main organic compounds were used as model molecules, phenylbenzoquinone (PhQ) and a carbamate pesticide, carbaryl. We used several supports: three model supports (silica, sand of Fontainebleau and kaolinite) and a real soil of the region of Orange (France). The phototransformation was carried out using a device that simulates the solar radiation ($\lambda > 300$ nm). The study of the spectroscopic features of PhQ on solid support shows a broad band of absorption that presents bathochromic and hyperchromic effects. During irradiation, the concentration and the thickness of film were found to be important parameters to be considered in order to avoid the screen as well as diffusion effect. The optimal value of the thickness was determined roughly to 100 μm in order to minimise the diffusion effect. The mechanism of transformation of PhQ is similar to that observed in aqueous solution with the formation of the unique photoproduct 2-hydroxybenzofuran. The process involves the triplet excited state of PhQ. After this work, the first studies are on the phototransformation of carbaryl and other pesticides on model supports. Furthermore, the molar absorption coefficient and quantum yield have been determined in order to confirm the bathochromic and hyperchromic effect and also the increase of the quantum yield (10 times for carbaryl). The degradation process was most effective when the particle size increases. Moreover, from the analytical studies the photodegradation mechanism was suggested involving several reactions such as photofries, photohydrolyse, dimerisation and hydroxylation. The second part of the present work was dedicated to the study on real soil. An original protocol had to be set up. It consisted on a pre-fractionation of soil followed by a chemical treatment to minimise the impact of organic matter. Concerning the phototransformation of carbaryl, it was shown that the degradation at the surface of soil and its fractions is effective and that the organic matter has a beneficial effect at low concentrations and inhibition effect at high concentrations. Furthermore, fractionation revealed that photodegradation is more important when the fractions are composed of large particles. Finally, the formation of reactive species (HO^\bullet and $^1\text{O}_2$) was observed consistently and efficiently for fractions without organic matter suggesting transformation processes induced by the mineral part of the supports.

Keys words: photochemistry, soil, Clay, quantum yield, organic matter, solar irradiation, carbaryl, phenylbenzoquinone, phototransformation.